

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри

_____ (підпис) _____ (ініціали, прізвище)
“ ” _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності _____ *153 «Мікро- та наносистемна техніка»*
(код і назва)

на тему: Особливості електророзрядної технології для очищення техногенно забруднених рідин

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-81мп
_____ **Книш Євген Павлович**
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Керівник доцент, канд. фіз – мат. наук Свечніков Г.С.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант з нормоконтролю _____ **к.т.н., доц. Орлов А.Т.**
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Консультант з інформаційних питань _____ **доц., к.т.н. Діденко Ю.В.**
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань. Студент _____
(підпис)

Київ – 2019 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Факультет _____ електроніки _____
(повна назва)

Кафедра _____ мікроелектроніки _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність _____ 153 «Мікро- та наносистемна техніка» _____
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О.В. Борисов _____
(підпис) (ініціали, прізвище)

«_____» _____ 2019 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Книшу Євгену Павловичу _____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Особливості електророзрядної технології для очищення техногенно забруднених рідин»

науковий керівник дисертації Свечніков Георгій Сергійович, доцент, канд. фіз – мат. наук,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження Електророзрядна технологія високої потужності

4. Предмет дослідження Фактори, що впливають на ефективність очищення техногенно-забруднених рідин електророзрядами високої потужності

5. Перелік завдань, які потрібно розробити 1. Провести літературний огляд сучасного стану проблеми очищення техногенно-забруднених рідин традиційними та альтернативними технологіями. 2. Визначити фактори, які впливають на процеси генерації електророзряду в техногенно-забруднених рідинах та визначити найбільш значимі з них. 3. Розробити систему генерації електророзряду в рідинах. 4. Розробити автоматизовану мікропроцесорну систему контролю, управління та оптимізації параметрів електророзряду в рідинах. 5. Розробити алгоритм мікропроцесорної системи для підтримки оптимальних параметрів електророзряду з метою досягнення максимальної ефективності очищення техногенно-забруднених рідин.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу Презентація на 9 слайдів

7. Орієнтовний перелік публікацій _____

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Підпис
1.	Провести літературний огляд сучасного стану проблеми очищення техногенно-забруднених рідин традиційними та альтернативними технологіями.	05.09.19	
2.	Розробити та скласти схеми електричної генерації імпульсного електророзряду у рідинах.	20.09.19	
3.	Розробити автоматизовану мікропроцесорну систему контролю, управління та оптимізації параметрів електророзряду в рідинах.	20.10.19	
4.	Розробити алгоритм мікропроцесорної системи для підтримки оптимальних параметрів електророзряду з метою досягнення максимальної ефективності очищення техногенно-забруднених рідин.	03.11.19	
5.	Визначити фактори, які впливають на процеси генерації електророзряду в техногенно-забруднених рідинах та визначити найбільш значимі з них.	17.11.19	
6.	Обговорення результатів досліджень та написання магістерської дисертації.	01.12.19	

Студент

_____ (підпис)

Є.П. Книш

_____ (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

_____ (підпис)

Г.С. Свечніков

_____ (ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

РЕФЕРАТ

Книш Є.П. Особливості електророзрядної технології для очищення техногенно забруднених рідин : магістерська дисертація магістранта електроніки: напрям «6.050801 Мікро- та наноелектроніка». /Євген Книш, група ДП-81мп, кафедра мікроелектроніки, НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”. Київ, 2019р. – 107 с.

Магістерську дисертацію виконано на 107 сторінках, вони містять 6 розділів, 26 ілюстрацій, 14 таблиць та 40 джерел в переліку посилань.

Актуальність теми. Поточне обладнання очищення трапних вод має ряд недоліків, тому для підвищення ефективності очищення рідких радіоактивних відходів та екологічної безпеки держави в цілому необхідне дослідження альтернативних методів та технологій очищення відходів.

Мета й завдання дослідження. Метою даної магістерської дисертації є розробка експериментальної установки для дослідження особливостей електророзрядної технології очищення техногенно забруднених рідин.

У роботі було проведено аналіз вже існуючих технологій очищення техногенно забруднених рідин, та приведені особливості різних видів реалізації очищення трапних вод за допомогою електророзрядної технології. Враховуючи поставлене завдання та задані технічні характеристики експериментальної установки було розроблено блоки мостового інвертора і системи управління та контролю роботи пристрою.

Попри переваги мікропроцесорного управління установкою, було прийняте рішення розробити систему управління на основі ШІМ-контролера, для забезпечення більш стабільної та безпечної роботи установки, що є найважливішим пріоритетом при конструюванні високовольтного обладнання.

ЕЛЕКТРОРОЗРЯДНА ТЕХНОЛОГІЯ, ОЧИЩЕННЯ, ТРАПНІ ВОДИ, ПЛАЗМОХІМІЧНА УСТАНОВКА, РІДКІ РАДІОАКТИВНІ ВІДХОДИ, ДУГОВИЙ РОЗРЯД, ІНВЕРТОРНЕ ДЖЕРЕЛО ЖИВЛЕННЯ.

ABSTRACT

Knysh Y. Features of electro-discharge technology for the purification of technogenically contaminated liquids: master's thesis of electronics master: direction "6.050801 Micro- and nanoelectronics". / Yevhen Knysh, DP-81mp Group, Department of Microelectronics, NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Kyiv, 2019 - 107 p.

The master's thesis has been completed on 107 pages, they contain 6 sections, 26 illustrations, 14 tables and 40 sources in the list of links.

Actuality of theme. The current equipment for sewage treatment has several disadvantages, therefore, in order to improve the efficiency of liquid radioactive waste treatment and environmental safety of the state, it is necessary to study alternative methods and technologies of waste treatment.

The purpose and objectives of the study. The purpose of this master's thesis is the development of an experimental facility for the study of the features of electro-discharge technology for the purification of technogenically contaminated liquids.

The paper analyzes the existing technologies for the purification of technogenically contaminated liquids, and presents the features of different types of implementation of treatment of seawater by means of electro-discharge technology. Taking into account the given task and given technical characteristics of the experimental installation, blocks of the bridge inverter and control and control system of the device were developed.

Despite the advantages of microprocessor control of the installation, it was decided to develop a control system based on the PWM controller, to ensure a more stable and secure operation of the installation, which is a top priority in the design of high-voltage equipment.

ELECTRO DISCHARGE TECHNOLOGY, PURIFICATION, TROUBLE WATER, PLASMOCHEMICAL INSTALLATION, LIQUID RADIOACTIVE WASTE, ARC DISCHARGE, INVERTER.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 РІДКІ РАДІОАКТИВНІ ВІДХОДИ АЕС	12
1.1 Характеристика трапних вод	14
1.1.1 Джерела утворення трапних вод	14
1.1.2 Склад трапних вод	18
РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ТРАПНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ ТА РАДІОАКТИВНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ	21
2.1 Попередня обробка рідких радіоактивних відходів	21
2.2 Осаджувальні методи очищення	29
2.3 Очищення рідких відходів методом випарювання.....	35
2.4 Очищення рідких відходів методом іонного обміну.....	39
2.5 Мембранні методи очищення	41
РОЗДІЛ 3 ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ТРАПНИХ ВОД.....	45
3.1 Кінетика низькотемпературної плазми.....	46
3.2 Бар'єрний розряд та генерація озону.....	55
3.3 Електроліз в тліючому розряді	56
3.4 Контактний електроліз в тліючому розряді (анодні мікророзряди)	58
3.5 Наносекундний потужнострумовий стримерний коронний електричний розряд	59
3.6 НВЧ-розряд.....	60
3.7 Електрогідравлічні розрядні реактори.....	61
3.8 Бульбашкові газорозрядні реактори.....	66
3.9 Реактори розряду газової фази	72
3.9.1 Коронарний тліючий розряд над поверхнею води	72
3.9.2 Діелектрично бар'єрний розряд над поверхнею води	75
3.9.3 Коаксіальні реактори з падаючої водяною плівкою	77
3.9.4 Дугові розряди по поверхні води	81
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ	83
4.1 Склад схеми джерела напруги	83

4.2 Мостовий інвертор.....	87
4.3 Блок високовольтних трансформаторів.....	88
4.4 Блок управління	89
РОЗДІЛ 5 ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ.....	95
5.1 Склад плазмохімічної установки.....	95
5.2 Експериментальні дослідження очищення водних розчинів, що імітують трапні води.....	95
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА СТАРТАП – ПРОЕКТУ	100
ВИСНОВОК.....	104
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	105

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ЯПЦ – ядерно-паливний цикл
- РРВ – рідкі радіоактивні відходи
- АЕС – атомна електростанція
- ПАР – поверхнево активні речовини
- СВО – система водоочищення
- ХВО – хімічне водоочищення
- НВЧ-розряд – надвисокочастотний розряд
- DBD – Dielectric barrier discharge (діелектрично бар'єрний розряд)
- ШІМ – широтно-імпульсна модуляція
- IGBT – Insulated-gate bipolar transistor (біполярний транзистор з ізолюваним затвором)
- ККД – коефіцієнт корисної дії
- TVS-діод – Transient voltage suppressor (Обмежувач піків перенапруги)
- ГПН – генератор пилкоподібної напруги
- ДОН – джерело опорної напруги
- ОП – операційний підсилювач

ВСТУП

При експлуатації підприємств ядерно-паливного циклу (ЯПЦ), ядерних енергетичних установок, а також при радіаційних аваріях утворюється велика кількість рідких радіоактивних відходів (РРВ) низького і середнього рівня активності, переробка яких є невід'ємною частиною поводження з радіоактивними матеріалами.

Так, за станом на 2009 р. в Україні було накопичено 42,1 тис. м³ рідких (в т.ч. 20 тис. – на ЧАЕС, 18,57 тис. – на інш. АЕС і близько 2 тис. м³ на інших підприємствах ядерно-паливного циклу, в медицині і науці) радіоактивних відходів.

На Чорнобильській АЕС об'єми накопичення трапних вод в системі спецканалізації складають приблизно 12 000 м³/рік.

Сьогодні одним з важливих завдань є очищення рідких радіоактивних відходів, особливо з високим рівнем активності.

Для зменшення кількості рідких радіоактивних відходів і обробка їх для безпечного зберігання, передбачаються різні системи поводження з ними.

В даний час для вилучення радіонуклідів з розчинів найбільш часто використовуються методи, засновані на сорбційних, осаджувальних і мембранних процесах. Вибір того чи іншого методу залежить від хімічного і радіонуклідного складу РРВ і визначається станом радіонуклідів в розчині.

Сформована сьогодні тенденція переробки рідких радіоактивних відходів з'явилася з досвіду експлуатації атомних електростанцій (АЕС) і передбачає використання тепла, якого достатньо на працюючій АЕС. Практика ця заснована на упарюванні РРВ різного солевмісту і рівня активності, часто без подальшого очищення конденсатів. Дистиляція або упарювання є найбільш поширеними й зручними засобами переробки рідких радіоактивних відходів, так як відрізняються високим ступенем очищення відходів від радіоактивних речовин: $K_{оч} = 10^4 \dots 10^6$, а також вони відрізняються відносною простотою і

ефективністю. Утворені концентрати при даних методах переробки мають складний радіонуклідний і хімічний склади, в них знаходиться велика кількість суспензій, нафтопродуктів, колоїдів, ПАР і комплексоутворювачів.

Метод упарювання має наступні недоліки. По-перше, дуже високі енергетичні витрати на переробку РРВ. По-друге, при високому вмісті масла в розчинах в процесі випарювання відбувається інтенсивне піно утворення, що веде до виносу з парою значної маси води з радіоактивними компонентами і маслом. Це призводить до необхідності створення додаткових технологій очищення конденсату від радіонуклідів. Нарешті, процес випарювання - це тривала операція, що призводить до необхідності використання накопичувальних ємностей великих об'ємів. Крім того, для попереднього нагріву води потрібні додатково теплообмінники, а для отримання конденсату з пари - використання холодильників [1].

Для видалення радіонуклідів цезію та стронцію, що знаходяться в розчинах, в основному, в іонному стані застосовуються сорбційні методи з використанням як органічних іонообмінних смол, так і неорганічних сорбентів різних типів. Використання неорганічних сорбентів для очищення РРВ більш перспективно, в зв'язку з їх підвищеною селективністю до іонів цезію та стронцію, а також високою хімічною, термічною і радіаційною стійкістю.

Наведені в літературі сорбційно-селективні і кінетичні характеристики неорганічних сорбентів визначені при різних умовах проведення експериментів, що не дозволяє систематизувати їх властивості та здійснити цілеспрямований вибір найбільш перспективних сорбентів для очищення розчинів різного сольового складу.

Широкому використанню неорганічних сорбентів перешкоджає також відсутність промислового випуску асортименту сорбентів з високими сорбційними і експлуатаційними характеристиками.

Метод осадження використовується як універсальний засіб вилучення радіонуклідів як в іонному, так і в колоїдному стані. Головний недолік методу - невисока ступінь очищення розчинів і утворення великих кількостей вторинних

відходів, що пов'язано з відсутністю селективних методів осадження радіонуклідів.

Для очищення РРВ використовуються також і мембранні методи, засновані на процесах мікро- і ультрафільтрації. На відміну від зворотного осмосу і електродіалізу, використання цих методів дозволяє відокремити нерозчинні форми радіонуклідів від основної маси неактивних розчинних солей. Мембранні методи широко використовуються для водо підготовки, опріснення морської води, в харчовій промисловості [2]. Застосування мембранних методів для очищення РРВ поки не вийшло за рамки пілотних випробувань.

Таким чином, вивчення сорбційних, осаджувальних і мембранних методів вилучення радіонуклідів з розчинів дозволить суттєво підвищити ефективність їх застосування.

Тому, для підвищення ефективного очищення РРВ об'єктів ЯПЦ та екологічної безпеки держави в цілому потрібне нове сучасне обладнання без зазначених вище недоліків. Таке обладнання повинно забезпечувати істотне скорочення витрат електроенергії на процес очищення РРВ, бути компактним, підвищити ступінь очищення розчинів і зменшити обсяг відходів, які направляються на захоронення, що підвищить екологічну безпеку всього ядерно-енергетичного циклу.

Мета цієї роботи полягала у аналізі та розробці нових підходів до очищення трапних вод на базі електророзрядного методу та виготовлення відповідної установки для їх реалізації.

РОЗДІЛ 1 РІДКІ РАДІОАКТИВНІ ВІДХОДИ АЕС

Рідкі радіоактивні відходи АЕС – це:

1. Продувна вода реакторного контуру та організовані протікання цього контуру, вода басейнів витримки і перевантаження, вода спорожнення реакторних петель. Ці РРВ характеризуються найбільшою хімічною чистотою (солевміст менше 1 г/л), а також найбільшою радіоактивністю.

2. Дезактиваційні розчини. Вони використовуються при дезактивації контурів, обладнання або окремих деталей. Ці розчини містять радіоактивні оксиди конструкційних матеріалів і їх хімічний склад цілком залежить від реагентів, які використовуються для дезактивації (лугів і кислот, які застосовуються). Вміст солей в дезактиваційних водах доходить до 25 г/л. Активність їх залежить від матеріалів основних контурів і може доходити до 10^9 - 10^{10} Бк/л.

3. Продувна вода парогенераторів двоконтурних установок (ВВЕР). Ця вода характеризується більш високим солевмістом (в порівнянні з реакторною), але має меншу радіоактивність. Радіоактивність визначається тільки потоками першого контуру. Активність продувних вод зазвичай не перевищує 10 Бк/л.

4. Трапні і обмивальні води. Трапні води – це води, які утворюються в результаті неорганізованих протікань або випадкових проток. Трапами - воронкоподібними заглибленнями в підлозі, до яких підведені труби спецканалізації, - обладнуються всі приміщення технологічних систем, майстерень або лабораторій. У трапи ж зливаються і обмивальні води, які з'являються при дезактивації стін і підлоги приміщень, в яких розташовуються технологічні системи з активним теплоносієм або обладнання для переробки РРВ. При обмиванні приміщень зазвичай використовуються поверхнево активні речовини, які і є основним забруднювачем. Крім них, в обмивальних водах присутні масло, ганчір'я, цементний пил та інші виробничі забруднення. Якщо

для обмивки використовується знесолена вода, то вміст солі обмивальних вод невеликий (1 - 2 г/л), а активність складає близько 10^5 Бк/л.

5. Регенераційні і промивні води. Регенераційні води утворюються при обробці кислотою і лугом фільтруючого іонообмінного матеріалу установок очищення радіоактивних вод для відновлення його обмінної здатності. Основні «забруднювачі» - водорозчинні солі, кислоти і луги. Загальний солевміст солей становить до 50 г/л; активність - в середньому 10^6 Бк/л. Промивні води з'являються в результаті таких операцій, як розпушування фільтруючого матеріалу водою, його гідроперегрузка, відмивання фільтруючого матеріалу після регенерації.

6. Води спецпралень і душових. Це води з найменшою радіоактивністю. Джерело домішок в них - використовувана технічна або водопровідна вода. Крім того, у воді пралень присутні миючі засоби, тринатрійфосфат, кальцинована сода та інші речовини. Активність вод пралень досягає 10^3 Бк в період ремонту, а зазвичай нижча допустимих значень. Води душових мають активність ще нижчу завдяки великому розведення чистою водою [3].

Кількість радіоактивних вод, їх хімічний склад і активність залежать від типу реакторної установки, організації водно-хімічного режиму, надійності роботи основного устаткування першого контуру, культури експлуатації та ряду інших причин.

Наприклад, на АЕС з двома енергоблоками ВВЕР-440 утворюється близько 20 000 м³/рік трапних і обмивальних вод, а на АЕС з двома реакторами РБМК-1000, що використовують одно контурну схему, кількість трапних і обмивальних вод може досягати 80 000-100 000 м³/рік. На одно контурних АЕС істотну добавку в обсяг трапних вод дають дренажні води турбінного відділення, регенераційні розчини і промивні води з фільтрів очищення конденсату [4].

1.1 Характеристика трапних вод

1.1.1 Джерела утворення трапних вод

Одним з джерел потрапляння радіонуклідів в відходи на АЕС з реакторами киплячого типу є іонітові фільтри, які очищають конденсат турбін від солей, що потрапляють в нього в основному з подачею охолоджуючої води в конденсатори.

Регенерацію фільтрів проводять зазвичай 5% розчином азотної кислоти і натрієвого лугу. Відпрацьовані розчини переходять в категорію гомогенних відходів. Необхідно відзначити високу засоленість відпрацьованих регенератів: в них міститься майже стільки ж солей, скільки у всіх інших видах відходів разом узятих.

Також джерелом попадання радіонуклідів в відходи є промивка контуру для видалення продуктів корозії з його поверхні.

Промивання контуру АЕС з реактором РБМК проводять зазвичай щавлевою кислотою при $\text{pH} = 3$ в присутності перекису водню. Значення pH корегують аміаком. Відпрацьовані промивні розчини являють собою відходи, до складу яких входять кислий оксалат амонію і суспензії продуктів корозії. Перекис водню в ході промивки контуру практично повністю руйнується, окислюється при цьому і частина щавлевої кислоти.

Відпрацьовані розчини від промивання контуру є основним джерелом потрапляння аміаку в відходи АЕС з реактором РБМК. Кількість утворених при промиванні відходів значна (порядку декількох тисяч кубічних метрів) і визначається великим обсягом контуру реактора РБМК (1200 м^3).

Контур реактора ВВЕР дезактивують послідовним промиванням його окислювальним розчином, що містить перманганат калію і луг, і відновним, основним компонентом якого є щавлева кислота.[5] Відходи після промивання контуру ВВЕР утворюються в меншій кількості, так як обсяг його становить

всього близько 150 м, але мають велику засоленість. Утворення і надходження на переробку цієї групи відходів - періодичне: контур зазвичай промивають один раз в два роки.

Радіонукліди з контуру можуть потрапити в відходи в результаті протікання контурної води і виходу з першого контуру і радіоактивних газів. Неорганізовані протікання контурної води, потрапляючи в трап, утворюють разом з іншими відходами так звану трапну воду.

Радіохімічний склад контурної води істотно залежить від виходу продуктів поділу з твелів, тобто визначається герметичністю їх оболонок, і в кожному конкретному випадку індивідуальний. Розподіл радіонуклідів між продуктами очищення контурної води закономірний: на іонообмінних смолах затримуються в основному розчинені радіонукліди, що знаходяться в іонній формі; на механічних фільтрах - в основному суспензії активованих продуктів корозії; в кубових залишках залишаються все нелеткі радіонукліди, що знаходяться як в іонній формі, так і у вигляді суспензій (активовані продукти корозії).

Зазвичай протікання з контуру киплячого реактора каналного типу більше, ніж з контуру з водою під тиском, і складають помітну частину загального обсягу відходів. Це пояснюється меншими розмірами контуру ВВЕР і простотою його конструкції в порівнянні з каналними реакторами. Неорганізовані протікання з контуру (разом з радіоактивними газами) обумовлюють забруднення радіонуклідами приміщень, обладнання тощо

Забруднені радіонуклідами поверхні вимагають періодичної їх дезактивації. Дезактивації підлягають приміщення, обладнання, одяг та персонал. Дезактивацію проводять, як правило, водою з різними миючими добавками. Розчини після дезактивації, забруднені радіонуклідами, є радіоактивні відходи. Дезактивація обладнання проводиться зазвичай двоохваним окислювально-відновним способом з використанням тих же реагентів, що і в разі промивання контуру ВВЕР (луг, перманганат калію, щавлева кислота та ін.) [6].

Розчини від дезактивації обладнання поряд з регенераційними розчинами служать основним джерелом надходження солей і, зокрема, оксалату натрію, а також суспензії двоокису марганцю, що виходить при відновленні перманганату калію в ході дезактивації. Ці відходи утворюються, з одного боку, щодня - при дезактивації знімного обладнання і, з іншого, періодично - при виведенні обладнання на ремонт. Для зменшення засоленості і обсягу цих відходів прагнуть, по можливості, використовувати для дезактивації як воду з мінімальними добавками реагентів, так і неводні препарати: пастоподібні композиції і розплавлені солі. Застосування наведених препаратів стримується їх високою агресивністю (до складу пасти входять соляна, фтористоводнева або азотна кислоти) або високотемпературними умовами застосування (розплави).

За рівнем активності всі зазначені вище відходи відносяться до категорії середньоактивних відходів.

Дезактивацію приміщень проводять в даний час водним (1%) розчином (з наступним промиванням) наступного складу: сульфанол 15%, гексаметафосфат 35%, щавлева кислота 50%.

Цей вид відходів становить основу трапних вод, відноситься до категорії малосоляних і служить постачальником детергентів в трапні води.

При дезактивації одягу, взуття тощо утворюються пральні води. У цих операціях використовують зазвичай значне число реагентів, які можна розбити на дві групи: детергенти (ОП, сульфанол, мило) і солі або солеутворюючі компоненти (щавлева кислота, сода, фосфат натрію).

Засоленість пральних вод невелика і дорівнює 1-2 г/л. Однак кількість їх значна і складає до 30% загального обсягу відходів АЕС. До складу пральних вод входять також солі жорсткості, так як при пранні зазвичай використовують водопровідну воду.

На АЕС існують також протікання неактивних вод і розчинів, які, потрапляючи в трап, впливають на кількість і склад трапних вод. Ці протікання викликані негерметичністю обладнання, трубопроводів, запірних пристроїв і т.п. Більшу частину цих протікання складають охолоджуюча вода конденсаторів

турбін, з якої в трапні води надходять солі жорсткості, а також хлорид-іони при використанні для охолодження морської води. Наявність агресивних хлорид-іонів в трапній воді особливо небажано через можливість корозії апаратури.

Класифікацію рідких відходів АЕС доцільно проводити за ознаками, на основі яких в подальшому вибирають технологію їх знешкодження.

За однорідністю: гетерогенні - пульпи фільтроматеріалів (перліт, іоніти, активоване вугілля); гомогенні - протікання, розчини від регенерації, дезактивації і промивання контуру.

За рівнем активності: середньоактивні витіки із контуру, регенераційні розчини, розчини від дезактивації обладнання і промивання контуру; низькоактивні розчини від дезактивації приміщень і одягу.

За ступенем засоленості: сольові - регенераційні розчини, розчини від промивання контуру і дезактивації обладнання; мало сольові - витік із контуру, розчини від дезактивації приміщень і одягу.

Крім того, необхідно виділити відходи, що містять: детергенти (розчини від дезактивації приміщень і одягу); солі жорсткості (розчини від дезактивації одягу, а також протікання охолоджуючої води конденсаторів турбін); аміак (розчини від промивання контуру реактора РБМК) [7].

На рис. 1.1 представлені джерела утворення трапних вод і склад РРВ, що отримується в результаті переробки трапних вод.

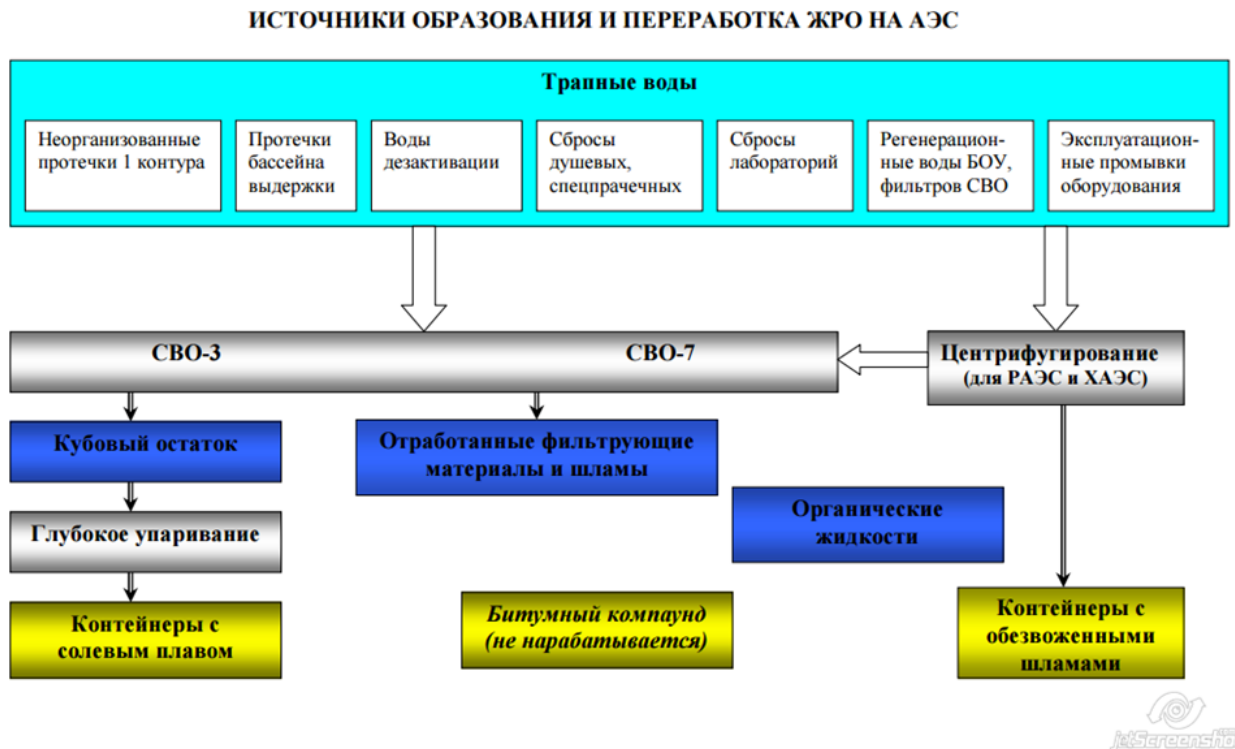


Рисунок 1.1 – Джерела утворення та переробки РРВ на АЕС

1.1.2 Склад трапних вод

Одна з причин потрапляння радіонуклідів в рідкі відходи - нейтронна активація охолоджуючого агента і домішок, що містяться в ньому. Основними продуктами активації води є ^{42}K і ^{24}Na з періодом напіврозпаду 12 і 15 ч. відповідно. В результаті корозії активованих частин реактора в теплоносії накопичуються ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,3$ року), ^{54}Mn ($T_{1/2} = 312$ діб), ^{59}Fe ($T_{1/2} = 45$ діб) і більш короткоживучі ^{51}Cr , ^{58}Co , ^{122}Sb , ^{124}Sb . Продукти поділу потрапляють в теплоносії внаслідок того, що абсолютна герметичність твелів практично недосяжна. При завантаженні реактора вважається допустимим наявність до 0,1% негерметичність твелів. Основні продукти поділу, що потрапляють в теплоносії, - це ^{90}Sr ($T_{1/2} = 29$ років) і ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ років). При нормальній роботі реактора активність теплоносія може досягати $3,7 \cdot 10^6$ Бк, а при появі

дефектів в оболонці твела - $3,7 \cdot 10^8$ Бк. У США зареєстрована активність теплоносія до $5,2 \cdot 10^{10}$ Бк.

З урахуванням наведених вище характеристик різних видів відходів АЕС можна уявити собі наступний якісний склад їх суміші.

Розчинені солі: нітрат натрію - добре розчинна сіль, що представляє собою основний сольовий компонент відходів і утворюється при змішуванні кислих і лужних регенераційних і дезактиваційних розчинів; оксалат натрію - обмежено розчинна сіль, що утворюється при нейтралізації щавлевої кислоти, використовуваної при дезактивації приміщень і одягу, а також промивання контуру (РБМК); карбонат натрію - сіль з «зворотною» розчинністю, яка використовується при пранні; фосфат натрію - обмежено розчинна сіль, продукт розкладання гексаметафосфата; тетра (мета) борат натрію - обмежено розчинна сіль, що виходить при нейтралізації борної кислоти, що міститься в витoku контурної води (ВВЕР); хлорид натрію - сіль, розчинність якої практично не залежить від температури, міститься в помітних кількостях тільки в відходах АЕС, де конденсатори турбін охолоджуються морською водою, неорганізовані протікання якої і служать джерелом потрапляння цієї солі в відходи.

Суспензії: солі жорсткості в суміші відходів - знаходяться в основному у вигляді суспензій нерозчинних фосфатів, оксалатів і карбонатів. У відходи катіони жорсткості потрапляють з протіканням охолоджуючої води і з пральними водами. Частково схильні до відкладення на поверхнях, особливо при упарюванні; двоокис марганцю присутній у відходах у вигляді суспензії; утворюється при відновленні перманганату калію в ході дезактивації.

Органічні речовини: детергенти - сульфанол, ОП-7, мило - компоненти, що викликають зниження поверхневого натягу відходів і надають їм здатність пінитися. Потрапляють в відходи разом з розчинами від дезактивації приміщень і одягу; масло (в основному турбінне) надходить в відходи з трапною водою машинного залу, міститься у відходах в невеликій (1-10 мл / г) кількості, але присутність його небажано, так як масло забруднює очищену

воду і робить її некондиційною для скидання або обороту; аміак - летючий в лужному середовищі компонент [8]. Основні джерела потрапляння в відходи - розчини від дезактивації контуру реактора РБМК і неорганізовані протікання з контуру ВВЕР, де аміак використовують для підтримки воднохімічного режиму.

Сумарний вміст розглянутих вище компонентів в суміші відходів становить зазвичай для АЕС з реактором РБМК 2 г/л, а з реактором ВВЕР - до 5 г/л.

РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ТРАПНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ ТА РАДІОАКТИВНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ

2.1 Попередня обробка рідких радіоактивних відходів

Першим етапом поводження з радіоактивними відходами є їх попередня обробка. Сюди відносяться: збір, сортування, дезактивація і хімічна обробка. Мета етапу полягає в тому, щоб визначитися з подальшою долею вихідних продуктів: розподілити їх за ступенем активності, періодом напіврозпаду нуклідів, фізичними і хімічними властивостями, дезактивувати їх і повернути в технологічний цикл, або якщо продукти остаточно відносяться до РРВ, вибрати метод їх подальшої обробки.

Збір РРВ і їх сортування. Збір РРВ - обов'язковий етап підготовки до їх переробки. Цей етап проводиться шляхом зосередження РРВ в спеціальному обладнанні [9]. Для збору РРВ передбачається система спецканалізації, повністю відокремлена від інших каналізаційних систем. Збір різних РРВ проводиться окремо, тобто здійснюється сортування РРВ в залежності від їх характеристик.

Окремо збираються і (або) очищаються:

- малосолеві водні розчини (концентрація солей менше 1 г / кг);
- високосолеві водні розчини (концентрація солей більше 1 г / кг);
- сильні окислювачі;
- корозійно-активні речовини;
- хімічно нестійкі речовини;
- іонообмінні смоли;
- шлами та інші.

Органічні вибухово- і пожежо небезпечні РРВ також збираються окремо.

Роздільний збір забезпечується різними способами. Наприклад, в разі блоку ВВЕР:

- малосолеві водні розчини (теплоносії), якщо вони не повертаються відразу в контур (при очищенні на СВО-1), збираються в баку організованих протікань, звідки через СВО-2 можуть перекачуватися в контур в міру необхідності; збір в бак і видача з нього йдуть по трубопроводах системи підживлення-продувки;
- високосолеві водні розчини (трапні і обмивальні води та інш.) збираються по лініях спецканалізації в передбачений бак і далі прямують на СВО-3; очищена вода повертається в технологічний цикл.

Прикладом роздільного збору є і збір вод душових.

Дезактивація. Цьому виду попередньої обробки піддаються теплоносії реакторного контуру, басейну витримки, інших систем на технологічних установках систем водоочищення (СВО). Звичайно, в цьому випадку мають справу не з відходами, як такими, а з рідкими середовищами, забрудненими радіоактивними нуклідами. Але саме очищення (дезактивація) дає можливість продовжувати використовувати ці середовища в технологічному циклі станції. Тобто, за рахунок дезактивації теплоносій повертається в технологічний цикл, що і є метою попередньої обробки.

Наступний етап поводження с РРВ – їх **переробка**. Цей етап складається з операцій, які проводяться з метою зменшення обсягу РРВ, видаленні радіонуклідів і (або) в зміні складу відходів. Прикладами таких операцій є: спалювання горючих відходів; випарювання, фільтрація або іонний обмін з метою видалення радіонуклідів або концентрації їх в меншому обсязі; осадження або зміна складу хімічних речовин [10].

Приклад операцій з переробки - процес поводження з РРВ в системі СВО-4 РБМК, який включає в себе випарювання води і концентрацію активних продуктів в кубовому залишку, дегазацію води і доочистку її на іонообмінних фільтрах перед поверненням в цикл.

Зміна хімічного складу застосовується в разі переробки хімічно активних або нестабільних речовин. Приклад - переробка залишків натрієвого теплоносія. Суть зводиться до перетворення металевого натрію в лужний

розчин, що не взаємодіє активно з повітрям, водою і тому значно безпечніший при зберіганні і подальше поводження.

Щоб виключити надходження РРВ у зовнішнє середовище, на АЕС організовано оборотне водопостачання. Все рідкі радіоактивні відходи збираються, очищаються і повертаються в систему технічного водопостачання станції. Лише невелика частка очищених від радіоактивного забруднення вод (дебалансні води) скидається в навколишнє середовище, наприклад, у водойму-охолоджувач.

Утворення дебалансних вод зазвичай обумовлено некоректно організованою взаємодією хімічного очищення води, що надходить на АЕС ззовні, і очищенням радіоактивно забруднених вод на установках спецводоочищення, а також необхідністю вивести з основного циклу якомога більшу кількість вод, ніж можуть прийняти і переробити установки СВО. При правильній, оптимальній роботі установок хімводоочищення (ХВО) і СВО дебалансні води не утворюються.

Переробка органічних рідин. Горючі органічні рідини - масла, розчинники і т.п. - збираються в піддони, потім в окремі ємності і спалюються в спеціальних установках з очищенням газів, що утворюються від радіоактивних та інших шкідливих речовин.

Кондиціонування радіоактивних відходів. Кондиціонування полягає в перетворенні радіоактивних відходів в форму, придатну для подальшого безпечного поводження, переміщення, зберігання, захоронення, і може включати в себе іммобілізацію відходів, переміщення їх в контейнери (упаковку), а при необхідності - і вторинну упаковку. На цьому етапі проводиться іммобілізація відходів шляхом їх розміщення в матриці з бетону, бітуму, склоподібних або інших матеріалів [11]. Іммобілізовані радіоактивні відходи упаковуються в контейнери, конструкція яких визначається активністю і типом відходів.

Оскільки тривале зберігання РРВ занадто трудомістке і, не дивлячись на жорсткі вимоги щодо забезпечення безпеки, не виключає можливості течі з

ємностей і надходження радіонуклідів в навколишнє середовище, то більш безпечно є переведення РРВ в тверду форму, зручну для тривалого зберігання, тобто в ту, яка протягом багатьох років залишалася б стабільною і надійно фіксувала накопичені радіоактивні речовини, не наражаючись на руйнування під дією води, світла та інших зовнішніх факторів.

Для затвердіння РРВ були розроблені і в різні роки використовувалися на АЕС наступні методи.

Глибоке упарювання (кальцинація) рідких відходів. За цим методом рідкі радіоактивні концентрати переводять в тверду форму за рахунок прожарювання (інтенсивної сушки). Однак одержувані тверді відходи пористі, гігроскопічні і легко розчиняються під дією води, тому їх треба зберігати в герметичних контейнерах (типу металевих бочок).

Цементування рідких відходів. Суть методу цементування полягає в тому, що середньоактивні РРВ переводять в тверду фазу шляхом виготовлення на їх основі цементних блоків різної форми [12]. Для цього рідкі сольові концентрати перемішуються з цементом в апаратах типу бетономішалок протягом 15-30 хв, а потім суміш вивантажують в форми або металеву тару. Вимоги до затвердіння відходів досить високі. Як приклад, цементні блоки повинні бути:

- водостійкими (швидкість вилугування радіонуклідів цезію та стронцію не більше 10^{-3} г / см² • добу);
- механічно міцними (межа міцності при стисненні більше 5 МПа);
- радіаційно і водостійкими;
- стійкими до термічних циклів.

Зазначена механічна міцність повинна зберігатися після опромінення дозою 10^6 Гр; після 90-денного занурення в воду; після 30 циклів заморожування і відтавання (-40 ... + 40 ° С).

Недоліки методу пов'язані з тим, що механічна міцність блоків в значній мірі залежить від вмісту солі РРВ. При солевмісті більше 150 г / л міцний моноліт не утворюється. Інший недолік - високе вилугування радіонуклідів

при контакті блоків з водою. В цементних блоках краще закріплюються ніобій і рутеній, гірше - стронцій і цезій. Щоб зменшити вилуговування, для цементування використовуються високомарочні вологостійкі цементи. З цієї ж причини цементування не застосовується при питомій активності концентратів вище $3,7 \cdot 10^6$ Бк / л. Нарешті, при цьому способі затвердіння обсяг радіоактивних відходів за рахунок цементу збільшується в 1,5-2 рази.

Цементні блоки як тверді відходи зберігати значно зручніше і дешевше, але зберігати їх необхідно в спеціальних могильниках, не допускаючи контакту з водою. Щоб виключити вилуговування, цементування іноді проводиться в металевих бочках, які і підлягають захороненню після заповнення [13].

Перераховані недоліки частково усуваються при обробці цементної маси полімерними матеріалами. За цією технологією цементні блоки, отримані звичайним способом, дегідруються, потім просочуються органічним мономером з добавкою каталізатора і нагріваються для полімеризації. Отримані блоки на порядок є більш стійкими до вилуговування.

Бітумування рідких відходів. Цей спосіб є найбільш надійним і перспективним способом затвердіння середньо- і низькоактивних РРВ на АЕС. Бітумуванню можна піддати не тільки будь-які концентровані рідкі відходи АЕС з високим вмістом солей (понад 200 г / л), але також розчини і пульпи, що містять іонообмінні смоли, сорбенти і різні фільтрувальні матеріали. Суть методу полягає в тому, що рідкі відходи в розігрітому стані (при температурі 120-150°C) рівномірно змішуються з бітумом. В результаті утворюються тверді, вологостійкі блоки, що містять радіоактивні солі до 50% загальної маси.

Бітумування РРВ проводиться в бітуматорах (рис. 2.1). Він являє собою вертикальну циліндричну посудину 5, в центрі якого проходить вал 9, з'єднаний зі скребками 3. Обігрів бітуматора здійснюється парою, що подається в сорочку 2. РРВ з солевмістом близько 200 г / л подаються з постійною витратою в верхню частину апарату. За допомогою обертового диска 4 вони рівномірно розподіляються по стінці бітуматора, що обігрівається [14]. Стікаючи вниз по стінці у вигляді плівки, відходи інтенсивно випаровуються. Парогазова суміш

видаляється, а солі випадають у вигляді кристалів. На стінці утворюється рухлива маса вологих кристалів, що містить до 20-30 % води. За допомогою скребків маса безперервно переміщується в нижню частину бітуматора.

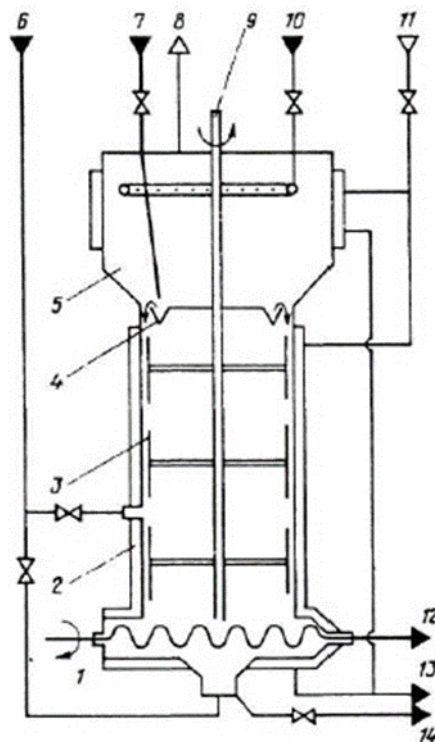


Рисунок 2.1 – Схема бітуматора

1 – гвинтовий екструдер; 2 – паровий канал; 3 – скребок; 4 – поворотний диск; 5 – корпус; 6 – бітум; 7 – вхід розчину; 8 – парогазова суміш; 9 – вал; 10 – миючі розчини; 11 – нагрівач пар; 12 – бітумна суміш для захоронення; 13 – конденсат; 14 – до спецканалізації

Попередньо розігрітий бітум подається в середню частину апарату і перемішується з відходами до утворення гомогенної суміші, при цьому відходи остаточно упарюють до вмісту води не більше 5 %. Бітум подається в такій кількості, щоб суміш містила його приблизно 50 %. При недостатній кількості бітум додатково вводиться в нижню частину бітуматора. Готова до захоронення бітумна суміш вивантажується гвинтовим екструдером 1, вбудованим в днище бітуматора, і заливається в форми або в сталеві бочки ємністю 200 л, в яких охолоджується і зберігається в сухих сховищах.

Парогазова суміш конденсується в конденсаторі, гази, які не конденсуються після очищення, видаляються в систему спецвентиляції, а конденсат, що містить до 50 мг / л олії, надходить в масловідстійник. Після відділення масла конденсат повертається на очищення, а масло закачується в бітуматор.

Бітумні монолітні блоки надійно фіксують в собі радіоактивні речовини і можуть тривалий час зберігатися в будь-яких сховищах твердих відходів. Швидкість вилуговування при контакті з водою становить $2,5 \cdot 10^{-5}$ г / см²-добу. Однак при поглинених дозах вище 10^8 Гр порушується хімічна структура матеріалу, підвищується еластичність, зменшується температура спалаху. Тому бітумуванню піддаються концентрати з рівнем активності не більше $3,7 \cdot 10^{11}$ Бк. Якщо РРВ мають високу питому активність, то перед бітумуванням вони розбавляються низькоактивними відходами.

Установки для бітумування РРВ продуктивністю 200-600 л / ч передбачаються в проектах всіх вітчизняних АЕС.

Заскловування. При цьому способі затвердіння відходи поміщаються в матрицю з боросилікатного або іншого скла. Були розроблені скловидні композиції, що дозволяють включити в себе РАВ. Скло витримує нагрівання і випромінювання відходів без погіршення властивостей. У воді воно розчиняється дуже повільно, протягом багатьох тисяч років.

Рідкі відходи надходять в установку, де нагріваються, зневоднюються і перетворюються в порошок. Цей порошок на наступному кроці обробки змішується зі скло утворюючими добавками (фосфорною кислотою або боросилікатним флюсом). Потім суміш сплавляється і сироподібний продукт виливається в контейнер з нержавіючої сталі [15]. Після охолодження і затвердіння осклованих відходів контейнер з цією масою закривається і дезактивується зовні. Після цього він готовий до тривалого зберігання і остаточного захоронення. Типовий скляний блок має діаметр ~ 30 см і висоту від 1 до 3 м. Продукти ділення складають близько 20 % маси блоку. Заскловування пов'язано з використанням складного обладнання, що працює

при високих температурах (до 1300-1500 ° C), тому воно раціонально тільки для затвердіння високоактивних відходів, які утворюються при переробці опроміненого ядерного палива.

Води неорганізованих протікань (трапні води) беруть участь в складному багатоступінчатому процесі очищення. Зазвичай установка СВО трапних вод складається з наступних вузлів:

- вузол прийомних ємностей - тут збирають і готують до очищення всі трапні води АЕС, тому вузол складається зі збірних ємностей і насосів перекачування трапних вод;
- вузол коагуляції - тут трапні води шляхом коагуляції домішок на гідроокисі заліза очищають від солей жорсткості, іонів важких металів, мила;
- вузол випарювання трапних вод - трапні води очищають в випарних апаратах, тобто методом дистиляції і деаерації, - основна частина очищення трапних вод.

Утворений в випарних апаратах конденсат трапних вод містить зовсім невелику кількість домішок і доочищається на послідовно включених вугільних і іонообмінних фільтрах.

Всі ці пристрої утворюють систему водоочищення і очищають води до прийнятих норм якості, тому вода надходить в баки-сховища чистої води і використовується для технічного водопостачання. На всіх цих установках утворюються відходи, що містять радіоактивні речовини у високих концентраціях. Це кубовий залишок випарних апаратів, суспензії відпрацьованих фільтруючих матеріалів, пульпи фільтропорошків, гідроксиду заліза та ін. Ці рідкі високоактивні відходи передаються на захоронення у сховища рідких радіоактивних відходів (СРВ) [16].

2.2 Осаджувальні методи очищення

Осаджувальні процеси широко використовуються для очищення трапних вод від радіоактивних ізотопів. Найбільшого поширення набуло співосадження радіоактивних ізотопів при коагуляції стабільних сполук різних речовин.

Розрізняють дві стадії коагуляції: перша стадія – втрата агрегатної стійкості колоїдів і їх злипання (прихована коагуляція); друга стадія – випадання утворених частинок в осад або спливання на поверхню (явна коагуляція). Поліпшенню коагуляції також сприяє процес сольватації укрупнених частинок. Найменша концентрація електроліту, викликаючи коагуляцію за певний проміжок часу, називається порогом коагуляції [17].

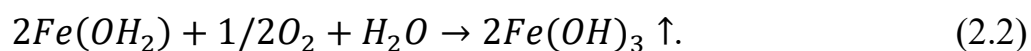
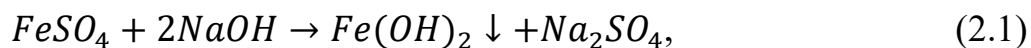
На процес відстоювання частинок істотно може впливати величина питомої активності відходів. Так, при переробці відходів високого рівня активності осідання частинок може бути значно уповільнено через велике газовиділення, супроводжуючого радіоліз води.

Очищення радіоактивних скидів у процесі коагуляції відбувається за рахунок:

- співосадження радіоактивних ізотопів спільно зі стабільними ізотопами;
- захоплення зважених в воді частинок (особливо колоїдних) новоствореними опадами;
- адсорбції радіоактивних ізотопів, що знаходяться в розчині в іонному стані, на поверхні знову утворених опадів стабільних речовин.

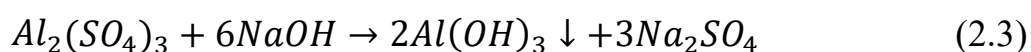
Як коагулянтів найчастіше використовуються недорогі реагенти: сульфат заліза, сульфат алюмінію, солі кальцію, суміші фосфатів і гідроксиду кальцію.

При використанні двовалентного сульфату заліза в лужному середовищі відбувається утворення гідроксиду двовалентного заліза, яке окислюється киснем повітря, присутнім у відходах, до гідроксиду тривалентного заліза:



Бажано цей процес вести в інтервалі $pH = 8,5 - 11$.

У разі застосування сульфату алюмінію відбувається випадання гідроксиду алюмінію за схемою:

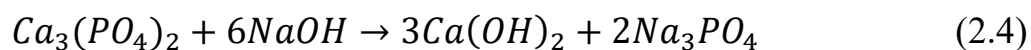


Краще утворення осаду гідроксиду алюмінію відбувається при $pH = 7 - 8$. У деяких випадках можуть використовуватися змішані опади гідроксидів заліза і алюмінію.

Процес коагуляції найчастіше проводиться при температурі $20-30^\circ C$, так як у випадку більш високої температури з'являються конвекційні потоки, які заважають процесу відстоювання, а також спостерігається десорбція адсорбованих на поверхні колоїдного осаду радіоактивних елементів, і коефіцієнти очищення зменшуються.

Великого поширення набула так звана фосфатна коагуляція, в якій в якості коагулянту використовується фосфат кальцію.

Процес фосфатної коагуляції може бути описаний формулою:



Саме такий процес використовується при обробці низькоактивних рідких відходів, де стічні води обробляються їдким натром до $pH = 9,5 - 10$, і до них додають $50-100$ мг/л фосфат-іона [18].

Принципова технологічна схема процесу осадження представлена на рис. 2.2. Рідкі радіоактивні відходи надходять в приймальну ємність, звідки насосом

подаються в змішувач. Якщо питома активність відходів 10^{-5} Ки/л і більше, то використовуються безсальникові насоси. У змішувачі відбувається перемішування радіоактивних відходів і реагентів, які подаються дозатором. Отримана суміш надходить у відстійник безперервної дії або в суспензійний освітлювач. Осад направляється на затвердіння або зберігання, а освітлена частина – на фільтрацію. Отриманий після фільтрації розчин піддається додатковій переробці.

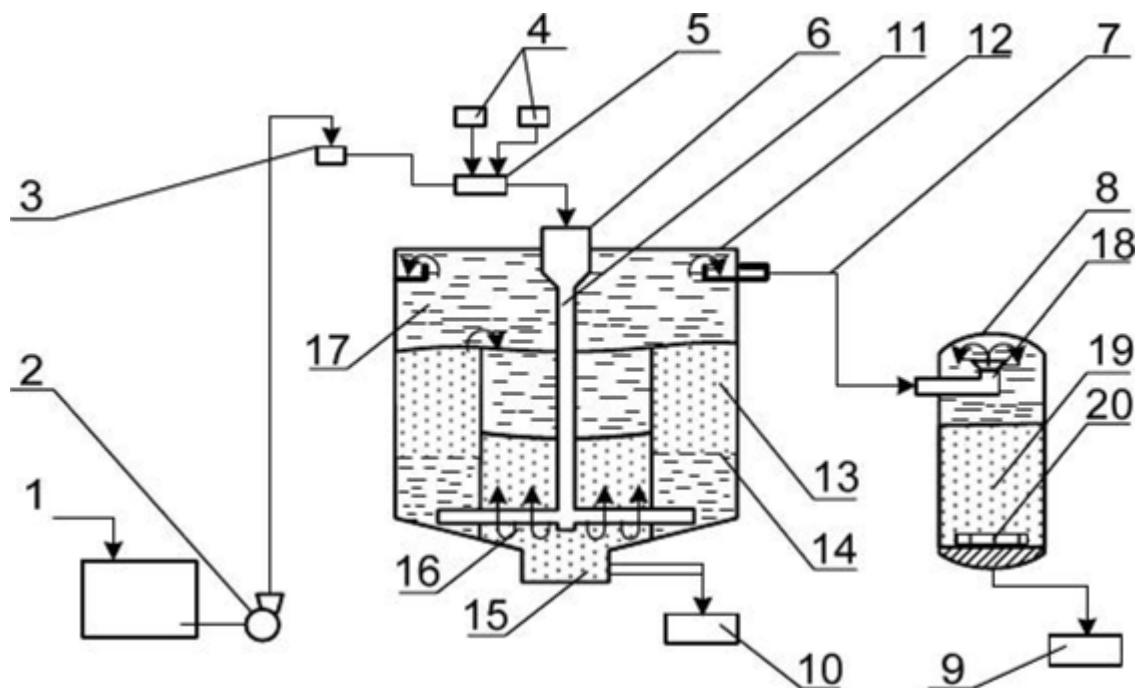


Рисунок 2.2 – Принципова технологічна схема осаджувального процесу очищення

1 - вхідна вода; 2 - насос; 3 - витратний бак; 4 - дозування реагентів; 5 - змішувач; 6 - відстійник-освітлювач; 7 - освітлена вода; 8 - механічний фільтр; 9 - ємність прийому очищеної води; 10 - приймач пульпи; 11- центральний стояк; 12 - корпус освітлювача; 13 - зона зваженого осаду; 14 - дірчасте дно; 15 - шламоущільнювач; 16 - дірчасті розподільні труби; 17 - зона освітленої води; 18 - розподільний пристрій; 19- шар піску; 20 - дренажна система

Найпростішим є вертикальний відстійник безперервної дії, який застосовується в звичайних системах очищення води.

Процес відстоювання відбувається в робочій зоні відстійника - кільцевому просторі між центральною трубою і стінкою відстійника.

Освітлена вода збирається в круговому жолобі з переливною кромкою, який розташований у верхній частині відстійника, а пульпа - в конічному дні, звідки періодично вивантажується. Дезактиваційні відходи з змішувача надходять в центральну трубу відстійника. За час перебування відходів в центральній трубі закінчується процес їх коагуляції. З центральної труби дезактиваційні води надходять в робочу зону відстійника. Для зниження швидкості їх переходу до робочої зони на кінці центральної труби є розширення (зонт). Центральну трубу верхнього відстійника можна використовувати в якості реакційної камери, тоді розширення у центральній трубі не роблять, що значно знижує швидкість руху рідини в центральній трубі [19].

Вертикальний відстійник безперервної дії дозволяє знизити вміст суспензій освітленої фази до 25 мг/л. Вивантажуваний осад становить 1,5-3% від загального обсягу відходів.

Незважаючи на ряд недоліків, властивих вертикальним відстійникам, до яких можна віднести наступні: недостатній ефект освітлення води, малу продуктивність, залежність часу відстою від складу забрудненої води, - їх включають в схеми дезактивації скидних вод на установках невеликої продуктивності завдяки простоті конструкції і нескладної експлуатації.

Більш ефективними є відстійники-освітлювачі типу суспензійних сепараторів. Особливістю суспензійного сепаратора є те, що осад в ньому знаходиться в підвішеному стані. Цьому сприяє те, що освітлююча вода надходить в сепаратор знизу через систему труб з отворами, розташовану під дірчастим дном. При цьому раніше випадаючий осад, що знаходиться в підвішеному стані, виконує ряд функцій:

- механічного фільтра;
- каталізатора, що прискорює випадання твердої фази;
- сприяє перемішуванню і агломерації зважених часток, що містяться в освітлюючій воді.

Для ущільнення пульпи в освітлювачі є шламоущільнювач 15, показаний на рис. 2.2.

Подібні освітлювачі мають приблизно в два рази більшу продуктивність але порівняно з вертикальними відстійниками і дозволяють знижувати вміст суспензій в радіоактивних скидах до 10 мг/л.

Слід зазначити, що такі відстійники дуже чутливі до коливань температури води і до розчиненого у воді повітря. Стрибкоподібне збільшення температури води, що подається може привести до конвекційного викиду осаду разом з освітлюваною водою. Витримка води в проміжній ємності або застосування терморегуляторів дозволяє значно зменшити коливання температури води, що подається.

З метою скорочення часу коагуляції застосовуються флокулянти - речовини, що підсилюють коагулюючу дію коагулянтів або благотворно впливає на процес седиментації коагулянту із зваженими домішками.

В даний час в якості флокулянтів застосовуються, наприклад, полісахариди (5 мг/л) і поліакриламід (0,01 мг/л).

Деактиваційна вода після відстійників чи освітлювачів пропускається через фільтри з метою видалення тонкодисперсних суспензій. Найбільш простими фільтрами є піщані або кварцові фільтри.

Шар кварцового піску має висоту 1,2 м, діаметр зерен 1,5-2 мм. Іноді перед дренажною системою обладнують підкладку з антрациту висотою 5-10 см. Піщані фільтри розраховані на тиск 0,3-0,5 МПа. Коефіцієнт очищення від суспензій на цих фільтрах близько десяти.

Під грязеемністю фільтруючого матеріалу розуміють кількість суспензій на одиницю ваги або обсягу даного матеріалу [20]. Грязеемність піщаних фільтрів становить 1,5 кг/м³. Час циклу в середньому від 10 до 20 год, швидкість фільтрації розчину 8-10 м/г. Опір фільтра 0,05-0,1 МПа, готові втрати фільтруючого матеріалу складають близько 10%.

Незважаючи на малу ефективність, піщані фільтри знайшли досить широке застосування при очищенні радіоактивних відходів завдяки їх простоті. За останній час стали застосовуватися фільтри з наливним шаром, що

володіють більш високою ефективністю. Схема такого фільтру наведена на рис. 2.3.

У трубну решітку вмонтовані патрони, виготовлені з пористої кераміки або витків дроту. Відстань між витками складає 50-100 мкм. На цю фільтруючу перегородку наноситься тонкий шар фільтруючого матеріалу: діатоміту, перліту, кізельгура або туфу. На створений таким чином початковий фільтруючий шар подається вода з суспензіями і добавкою до освітленої води додаткового фільтруючого матеріалу, що сприяє утворенню пористого осаду. Суспензії затримуються на фільтрі, а освітлений розчин проходить від низу до верху. Грязєємність фільтрів з наливним шаром становить 300-600 г/кг фільтруючого матеріалу. Коефіцієнт очищення від суспензій коливається від 10 до 50. Після того як опір фільтра зросте до 0,2-0,4 МПа, осад разом з матеріалом, що фільтрується видаляється зворотним струмом води і надходить на затвердіння. Для регенерації потрібно 2-3 об'єму води. Освітлений розчин надходить на подальшу переробку.

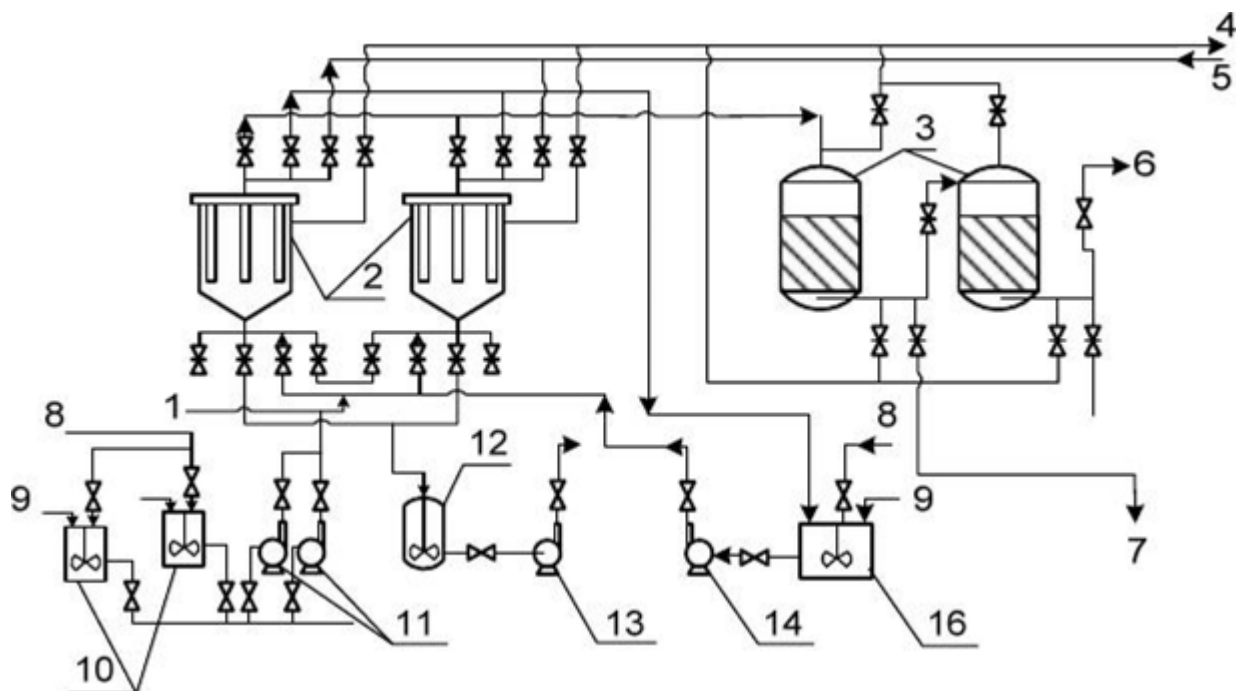


Рисунок 2.3 – Технологічна схема очищення вод на наливних і іонообмінних фільтрах

1 - вихідна вода; 2 - наливний фільтр; 3 - іонообмінні фільтри; 4 - здування; 5 - стиснене повітря; 6 - очищена вода; 7 - злив; 8 - вода; 9 - фільтруючий порошок; 10 - баки підживлення

фільтропорошка; 11 - насоси підживлення фільтропорошку; 12 - бак прийому відпрацьованої пульпи; 13 – насос перекачування пульпи в сховище; 14 - насос наміву фільтропорошка; 15 - бак наміву

2.3 Очищення рідких відходів методом випарювання

Випарювання як метод переробки рідких радіоактивних відходів застосовується з 1949 року. Метод набув широкого поширення завдяки своїм перевагам, до яких можна віднести наступні:

- можливість упарювання відходів практично будь-якого сольового складу, будь-якого виду та рівня радіоактивності;
- незалежність процесу від коливання складу домішок у відходах, що істотно при переробці лабораторних відходів;
- високий ступінь очищення вод;
- можливість отримання досить концентрованих опадів для поховання.

Фізична сутність процесу випарювання полягає в частковому або повному переході розчинника в пар.

Процес випарювання можна характеризувати наступними параметрами:

- коефіцієнт очищення розчину (відношенням питомої активності розчину до питомої активності конденсату вторинної пари);
- коефіцієнт очищення випарного апарату (відношенням питомої активності кубового залишку до питомої активності конденсату вторинної пари);
- ступенем упарювання (відношенням кількості вступників відходів до кількості виділеного конденсату) [21].

По конструкції розрізняють випарні апарати з паровою сорочкою, паукового типу, з природною або примусовою циркуляцією розчину, плівкового типу і т.п.

У деяких випадках використовуються апарати з природним випаровуванням за допомогою циркуляції повітря. У таких апаратах сухе

повітря засмоктується в камеру випаровування і омиває пластини, за якими тонким шаром стікає рідина. Насичене вологою повітря, проходячи фільтри очищення, скидається в атмосферу, а кубовий залишок безперервно циркулює по контуру.

Найбільш поширена конструкція випарного апарату з винесеною нагрівальною камерою.

Основними схемами випарних установок, які застосовуються для обробки рідких радіоактивних відходів, є:

- однокорпусна установка, що працює при нормальному тиску або розрядженні;
- багатокорпусна установка;
- установка з компримуванням пари;
- установка з примусовою циркуляцією повітря.

На рис. 2.4 приведена принципова технологічна схема випарної установки з доупаровуванням. З приймальної ємності розчин насосом подається в теплообмінник, де нагрівається до 90 – 98 °С. Підігрітий розчин подається в циркуляційну трубу випарного апарату. Вторинний пар з сепаратора направляється в конденсатор.

У однокорпусній установці витрата пари, що гріє на 1 кг води орієнтовно становить 1,10 кг; в двокорпусній - 0,57; в трикорпусній - 0,4; чотирьокорпусній - 0,3 кг.

Випарений розчин з апарату надходить в додатковий випаровувач, де випаровується до 800-900 г/л. Кубовий залишок відправляється на зберігання. Конденсат вторинного пара з випарного апарату охолоджується і збирається в баки-збірники. Конденсат вторинного пара з додаткового випаровувача очищується повторно.

Застосування випарних апаратів на установках для очищення скидних вод доцільно поєднувати з очищенням утвореної пари перед його конденсацією, так як в цьому випадку можливе отримання більш високих коефіцієнтів очистки - на 2-3 порядки вище. Пристрій для промивання пари може складатися з

промивних дірчастих листів, які зрошуються конденсатом. При цьому пар, піднімаючись до паровідвідного штуцера, не дозволяє рідині з листів протікати через отвори; листи «замикаються» паром [22]. Використовуються багатотарільчаті ковпачкові колони, скуббери, в яких розташовуються шари кілець Рашига. На ряді установок для очищення сокової пари застосовуються фільтри зі скловолокна з товщиною фільтруючого шару близько 50 см при діаметрі нитки 2-3 мкм.

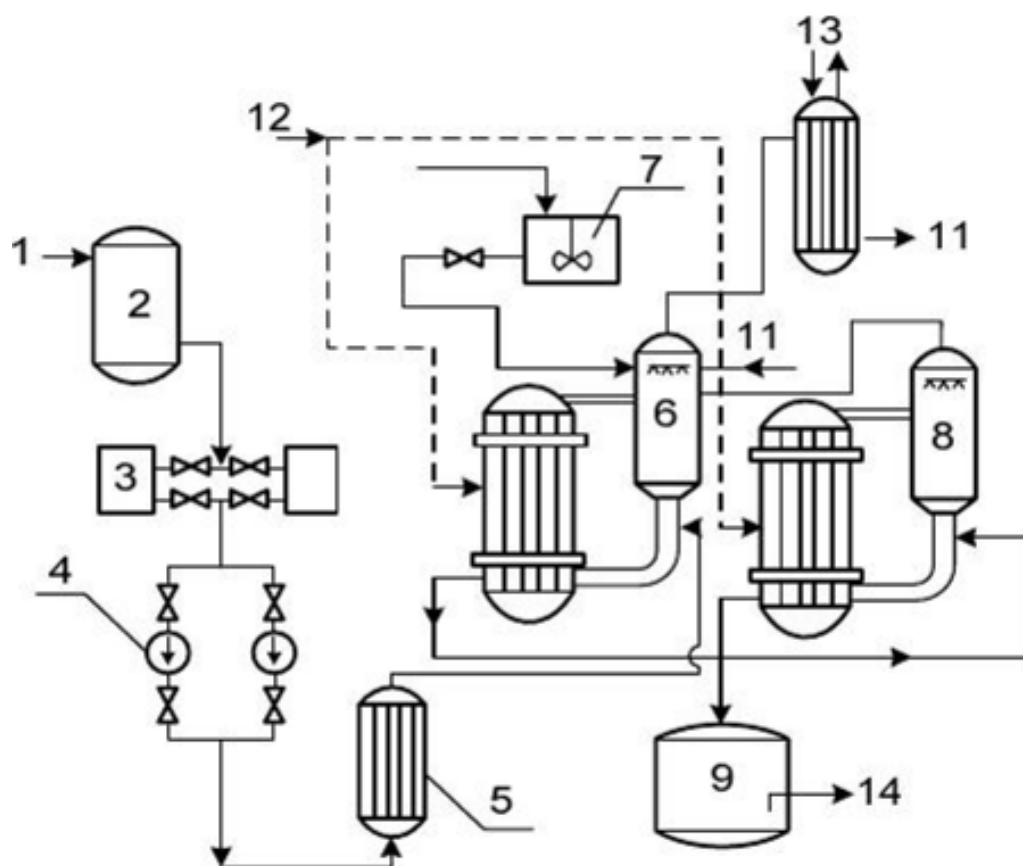


Рисунок 2.4 – Принципова схема очищення на випарній установці

1 - вихідний розчин; 2 - механічний фільтр; 3 - бак; 4 - насос; 5 - підігрівач; 6 - випарний апарат; 7 - бак з піногасником; 8 - додатковий випаровувач; 9 - збірник кубового залишку; 10 - конденсатор; 11 - злив очищеного конденсату; 12 - грюючий пар; 13 - охолоджена вода; 14 - на затвердіння і поховання

За останній час набули поширення фільтри з металевого волокна з товщиною фільтруючого шару до 1 м, які дозволяють затримувати частинки від декількох мікрометрів. Промивання фільтра проводиться конденсатом, який утворюється за рахунок конденсації 1-2% сокової пари.

На зрошення тарілчастих колон і колон з кільцями Рашига використовується вода або конденсат вторинної пари від 0,2 до 10% обсягу перероблених відходів.

Присутність в рідких радіоактивних відходах летючих домішок (радіоактивних благородних газів, йоду, RuO_4) може значно забруднити конденсат, знижуючи при цьому коефіцієнт очищення. Для видалення РБГ необхідна попередня дегазація води. Якщо у відходах міститься велика кількість йоду, то випарювання ведуть в лужному середовищі, хоч це призводить до збільшення піноутворення. RuO_4 при випаровуванні в азотнокислому середовищі відновлюють до нелетючих форм.

Як показала практика роботи випарних установок, піноутворення становить основну проблему в процесі їх експлуатації. Основною причиною піноутворення є наявність в рідких відходах поверхнево-активних речовин, органічних кислот, миючих засобів та ін., Що утворюється при випаровуванні піна може нести частину радіоактивних ізотопів в дистилат.

Існує кілька способів руйнування піни або запобігання її утворення, основними з яких є:

- додавання хімічних піногасників (силіконові речовини 1-1,5 мг/л);
- подача повітря на поверхню випаровування;
- використання акустичної вібрації;
- гідродинамічне руйнування піни;
- максимальне видалення з вихідного розчину піноутворювачів.

Другим фактором, який перешкоджає нормальному веденню технологічного процесу випарювання, є утворення накипу. При помітному зниженні коефіцієнта теплопередачі за рахунок відкладень проводять зупинку і промивку випарного апарату кислотами (наприклад, сумішшю азотної і щавлевої кислот або комплексонами).

2.4 Очищення рідких відходів методом іонного обміну

Для очищення рідких радіоактивних відходів з невеликим вмістом солей (до 1-2 г/л) застосовується метод іонного обміну. Зміст зважених часток у відходах не повинно перевищувати 1 мг/л. Коефіцієнти очищення залежать від питомої активності вихідного розчину і від радіохімічного складу відходів і досягають від 10 до 10^5 .

Для очищення рідких радіоактивних відходів застосовуються синтетичні органічні смоли.

Синтетичні іонообмінні смоли - іоніти (катіоніти і аніоніти) - це нерозчинні в воді органічні високомолекулярні сполуки з ланцюгами полімерних молекул, що мають поперечні зв'язки. До складу молекул іоніту входять рухливі іони, що володіють здатністю до реакції обміну. У молекулі катіонообмінної смоли містяться кислотні (або інші катіонні) групи, які можуть обмінюватися на катіони, що знаходяться в розчині. Аналогічно до складу молекул аніонообмінної смоли входять гідроксил-іони або інші аніонні групи, які можуть заміщатися аніонами з розчину.

До основних переваг очищення рідких радіоактивних відходів методом іонного обміну відносять високі коефіцієнти очищення (до 10^5) і високу ступінь концентрування скидних радіоактивних відходів. Але метод не позбавлений і ряду недоліків:

- жорсткі вимоги до відходів (солевміст, кількість суспензій, рН розчину);
- висока вартість процесу;
- руйнування іонообмінних смол під дією радіації;
- складність переробки стічних рідин з непостійним складом.

Тому процес іонного обміну застосовується головним чином для доочищення розчинів після хімічного осадження або упарювання.

Вимога до невеликому вмісту відходів (як правило, не більше 1 г/л) викликано тим, що великі концентрації розчинених солей викличуть часту регенерацію іонітів, при цьому будуть утворюватися значні обсяги активного регенерату, які вимагають переробки з метою скорочення їх обсягу [23].

Принципова технологічна схема процесу іонного обміну з попереднім очищенням води від суспензій на наливних фільтрах (див. Рис. 4.2).

Для очищення рідких радіоактивних відходів застосовуються такі принципові схеми іонного обміну:

- послідовне катіонування і аніонування (очищення в роздільному шарі іоніту);
- очищення на катіоніті і аніоніті в апаратах зі змішаним шаром іонітів.

Швидкість пропускання розчинів з великим солевмістом через іоніт 7-10 м/ч. При малому вмісті допускаються більш високі швидкості фільтрування.

Перед регенерацією катіоніт розпушують промивною водою з метою видалення суспензій (зазвичай передбачається розширення шару катіоніту на 100%). Потім проводиться регенерація, причому кислота надходить в катіоніт від низу до верху через дренажну систему. Дренажна система являє собою трубу з щілинами або дротяну спіраль з відстанню 400 мкм. Штуцер для зливу регенерату і промивної води розташовується на відстані 0,5 м від поверхні смоли. З метою економії регенерату перші порції найбільш активного регенерату відправляються на переробку, а наступні порції надходять на вторинне використання. Процес регенерації аніоніта ведеться аналогічно розглянутому розчином лугу.

В результаті хімічного та радіаційного впливу відбувається погіршення іонообмінних властивостей смоли. Термін служби іонообмінних смол 35 років. Сумарні втрати смоли за цей час за рахунок подрібнення і винесення при помутнінні становлять 20-30%. Вивантаження смол з фільтрів проводять гідромоніторами або ежекторами. Для гідротранспорту одного обсягу смоли потрібно 10 обсягів води. Далі смоли надходять на бітумування і на поховання.

Використання послідовного катіонування - аніонування не дає глибокого очищення води внаслідок протиіонного ефекту, тобто через оборотність реакцій, що протікають в фільтруючому шарі. Для досягнення високого ступеня очищення необхідно використовувати багатоступінчасті іонообмінні установки або застосовувати фільтри із змішаним шаром, що складається з катіоніту або аніоніту. Використання змішаного шару дозволяє значно збільшити число елементарних актів масообміну і очищення води при цьому більш ефективне.

Застосування іонообмінних фільтрів зі змішаним шаром обмежується труднощами регенерації катіоніту і аніоніту, яку треба проводити після поділу аніонітів.

Поділ аніонітів зазвичай виробляють зворотним струмом води до отримання надійного розшарування. Більш легкий аніоніт розміщується у верхній частині колони. Регенерація може проводитися в одній колоні або після вивантаження аніоніту в іншу колону.

Радіаційні пошкодження іонообмінних сорбентів виникають від впливу α - β - і частково γ -випромінювання на сам сорбент або від впливу радикалів, що утворюються внаслідок радіолізу води і реагуючих з іонообмінником.

Дія α -, β - або γ -випромінювання на сам сорбент проявляється в зміні ємності іонітів в результаті порушення їх молекулярної структури. При цьому відбувається зміна практично всіх хімічних і фізичних властивостей сорбенту.

У процесі опромінення смоли змінюють свою вагу, що вказує на їх деструкцію. Розчинений кисень, що міститься у відходах, інтенсифікує окислювальні процеси і деструкцію смол.

Застосування іонообмінних смол в великомасштабному виробництві обмежується системами з інтегральною дозою опромінення не більше 10^8 рад.

2.5 Мембранні методи очищення

Електродіаліз. Метод електродіалізу після винаходу багатокамерних діалізаторів набув широкого поширення в якості методу опріснення морських і солонуватих вод. Принцип електродіалізу, реалізованого в сучасних установках, полягає в перенесенні іонів під дією постійного електричного струму через мембрани, які пропускають або катіони, або тільки аніони. Тоді перенесення іонів набуває спрямованого характеру.

Якщо подавати в камери діалізаторів сольовий розчин, то під впливом електричного поля іони будуть рухатися у відповідності зі знаком свого заряду, в результаті чого в одних камерах буде відбуватися зниження концентрації солей, а в інших - їх концентрування. В якості анодів використовують платину, платинований титан, графіт, в якості катодів - нержавіючу сталь, титан або платинований титан.

Багатокамерні діалізатори досить компактні, навіть при використанні декількох сотень пар мембран, так як відстань між мембранами в пакеті складає 1,2-0,5 мм. Зменшення відстані зменшує падіння напруги, а отже, знижує витрату електроенергії [24].

При проходженні основного процесу протікає ряд побічних процесів - електроосмос, тобто перенесення деякої кількості води проти градієнта концентрації, дифузія з розсільної камери в камеру для знесолення. Ефективність основного процесу залежить від величини внеску побічних процесів. Іонітні мембрани відповідно до цього повинні відповідати ряду вимог: мати високу іоноселективність, мати високу електропровідність, мінімальну швидкість вільної дифузії, низьку осмотичну проникність, а також механічну міцність і хімічну стійкість.

Найбільш широке застосування знайшли гетерогенні мембрани МК-40 і МА-40 (товщина мембран - 0,7 мм, обмінна здатність 2,3-3 мг-екв/г, питомий поверхневий опір 30-35 Ом-см², вихід за струмом 80-90%, число перенесення в 0,1 н. розчині - 0,93) і наведені в табл. 2.1.

Продуктивність електродіалізної установки Q (л/ч) залежить від ряду параметрів, пов'язаних рівнянням:

$$Q_e = In\eta \cdot 10^3 / 26,8(S_0 - S_b), \quad (2.5)$$

де I - сила струму;
 n - кількість парних осередків в обладнанні;
 η -вихід за струмом, %;
26,8 - число Фарадея, А·ч/г-екв;
 S_0 - вміст солі вихідного розчину, мг-екв/л;
 S_b - зміст діалізату, мг-екв/л.

Таблиця 2.1 Характеристики гетерогенних мембран

Показники	Нові мембрани			Мембрани після 2 років використання	
	МК-40 МА-40	МК-40 МА-41	МК-100 МА-100	МК-40 МА-40	МК-40 МА-41
Солевміст вихідної води, г/л	8,58	8,5	8,5	8,5	8,5
Ступінь опріснення, %	88-90	88-90	88-90	88-90	88-90
Щільність струму, А/м ²	5-25	5-25	5-25	10-30	10-20
Вихід за струмом, %	80-90	88-92	75-97	20-84	30-49
Питома витрата енергії, кВт·год/кг	0,33-0,80	0,44-0,03	0,65-1,9	1,85-2,85	2,44-4,66

Важливим показником, що залежить від кількості іонітових діафрагм, є щільність струму, що коливається в межах від 5-30 А/м².

Для розрахунку експлуатаційних витрат при електродіалізі одним з показників є питома витрата електроенергії на процес перенесення іонів, кВт·год/л:

$$W = 26,8(S_0 - S_b)E/n \cdot 2 \cdot 10^6, \quad (2.6)$$

Для отримання високого ступеня очищення використовуються електродіалізатори зі змішаним шаром іонітів. Основний принцип процесу знесолення полягає в тому, що при проходженні через шар іонітів постійного струму катіони і аніони солей видаляються з змішаного шару через мембрани, а катіоніт і аніоніт переходять в H^+ і OH^- форми, тобто процеси знесолення і регенерації пов'язані нерозривно. Перевага такого методу - у відсутності поляризації поблизу мембран, так як струм йде не через розчин, а через іоніти [25].

Для широкого практичного застосування методу електродіалізу необхідне вирішення ряду проблем, пов'язаних зі специфічними недоліками методу – обмеженим терміном служби мембран, складність їх заміни в існуючих апаратах, осадженням твердої фази в прикатодному просторі і неможливістю видалення радіоізотопів, які перебувають в колоїдній формі. Однак наявні техніко-економічні дані показують, що метод електродіаліз в ряді випадків має певні переваги в порівнянні з методами коагуляції, дистиляції і іонного обміну.

РОЗДІЛ 3 ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ТРАПНИХ ВОД

З огляду на складний хімічний склад трапних вод використання традиційних індивідуальних методів очищення радіаційно-забруднених вод (сорбційні, іонообмінні, мембранні) виявляються малоефективними.

Рідкі радіоактивні відходи крім радіонуклідів, що знаходяться або в іонній, або в колоїдній формах, містять різні баластні компоненти мінеральної та органічної природи, що перебувають або в розчиненому, або в підвішеному стані (суспензії). Для досягнення максимального концентрування радіонуклідів при переробці рідких радіоактивних відходів бажано під час переробки мінімізувати або зовсім виключити введення в рідкі радіоактивні відходи додаткових хімічних реагентів, а також постаратися вивести з обігу максимальну кількість нерадіоактивних баластних компонентів.

Для попереднього очищення рідких радіоактивних відходів від баластних органічних сполук нами розглянуто плазмохімічний метод.

Вплив більшості фізичних факторів на хімічні перетворення речовини носить непрямий характер. Безпосередньо всі фізичні фактори пов'язані з перенесенням енергії. Енергія поглинається атомами, молекулами або цілими надмолекулярними структурами, викликаючи їх збудження або іонізацію. При знятті збудження утворюються частинки, що володіють підвищеною реакційною здатністю [26]. До таких часток відносяться гідроксильні радикали, атоми $O\bullet$ і $H\bullet$, а також окислювачі та відновники більш складного складу. Співвідношення виходу окислювачів і відновників залежить від індивідуальних особливостей процесу. Джерелами хімічно активних частинок може бути іонізуюче випромінювання, ультразвук, електричний розряд і хімічні реакції.

Основна увага в даній роботі буде приділена електричному розряду та низькотемпературній плазмі, що утворюється в електродугових, високочастотних і НВЧ газових розрядах.

Є багато способів генерування хімічно активних частинок під дією електричного розряду. До процесів, в яких генеруються активні частинки, відносяться електроліз в тліючому розряді, бар'єрний розряд над поверхнею рідини, анодні мікророзряди в рідині, високовольтний стримерний коронний електричний розряд. До електричних явищ також слід віднести генерування активних часток при кавітації. Хоча утворення газових бульбашок в рідині не пов'язане з електричними явищами, "схлопування" бульбашок супроводжується електричним розрядом (рис. 3.1).

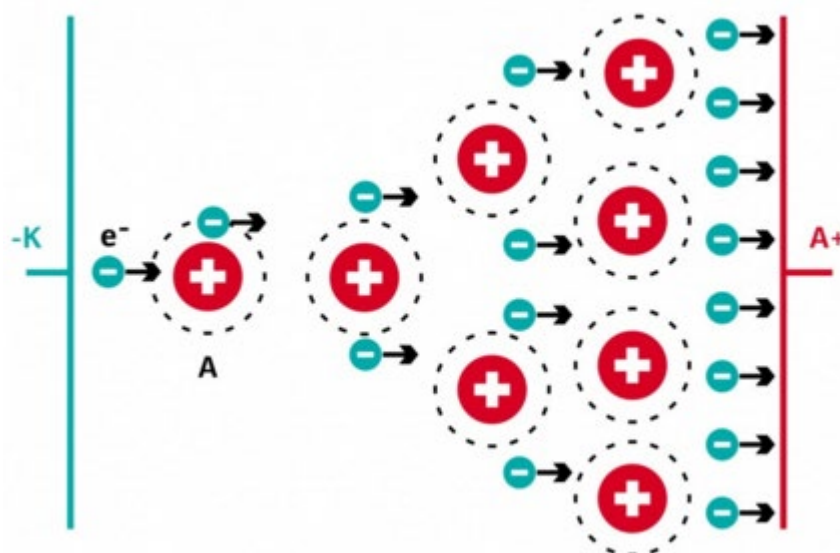


Рисунок 3.1 – Схема електричного розряду

3.1 Кінетика низькотемпературної плазми

Плазма - це частково або повністю іонізований стан речовини, при якому система містить заряджені частинки позитивні (іони) і негативні (електрони, рідше іони), концентрації яких в середньому однакові. Присутність заряджених

і збуджених частинок в плазмі, реакції з їх участю є одними з головних особливостей механізмів і кінетики плазмохімічних реакцій.

Розрізняють - повністю іонізовану плазму і частково іонізовану плазму, рівноважну і нерівноважну, високотемпературну і низькотемпературну, гарячу і холодну. У плазмі, що складається з різних частинок з різною швидкістю теплового руху, розрізняють температури електронів, іонів і нейтральних частинок, атомів, молекул і кластерів. Оскільки енергія теплового руху частинок істотно залежить від їх маси, то в плазмі найбільш відрізняються електронна і іонна температури. Температура іонів і нейтральних частинок відрізняється мало. Ступінь відмінності температур залежить від щільності цих частинок, тобто від тиску в системі [27].

Істотну роль в плазмохімічних реакціях відіграють вільні електрони, під ударами яких в більшості випадків реакції є визначальними в ініціюванні складних багатостадійних хімічних процесах. Їх зіткнення з частинками плазموутворюючого газу призводять до іонізації (утворення електрона і позитивного іона). Умовою стаціонарного існування плазми є рівність швидкостей утворення і загибелі заряджених частинок. Оскільки енергія іонізації молекули перевищує енергію збудження будь-яких її внутрішніх ступенів свободи, то в плазмі одночасно відбуваються утворення обертального, коливального і електронного збуджених станів молекул, в тому числі і випромінюючих, а також їх розпад (дисоціація). Частинки, які утворилися під дією електронного удару можуть реагувати як між собою, так і з матеріалами, що знаходяться в контакті з плазмою. Велике значення мають і різні фізичні поля - електромагнітні, електричні, магнітні, гідродинамічні.

Хімічна реакція є одним з каналів перерозподілу енергії в системі, яка веде її, в кінцевому рахунку, до стану з мінімальною потенційною енергією. Безперервно набуваючи енергію, електрони шляхом зіткнень передають її атомам і молекулам. Однак з огляду на відносно низьку ефективність цієї передачі виникає велика різниця між поступальною енергією електронів і важких частинок. Функція розподілу електронів по енергіях не є

максвеллівською, тобто її не можна характеризувати таким параметром, як температура. Вона починає залежати від складу газової фази і напруженості електричного поля.

Питома щільність енергії в плазмі така велика, що в ній реалізуються події, що охоплюють складний комплекс фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесів, причому характерний час протікання всіх процесів - близькі величини. Тому вони впливають один на одного, і для опису плазмохімічних реакцій і процесів виникає принципово багатоканальна задача з взаємодіючими по-різному на різних часах і енергіях каналами. Якщо перерахувати середню енергію електронів в відповідні теплові одиниці, то типові значення «температури» електронів складуть 30000-100000 K. В сильно нерівноважній плазмі (середня енергія електронів 3 – 5 eV, температура важких частинок 300 – 500 K) можуть спостерігатися нерівноважні фазові переходи.

Для нерівноважних умов є можливість селективно направити потік енергії для активації потрібних компонентів хімічно реагуючої системи. Наприклад, енергія, що витрачається електронами на збудження різних станів в плазмі кисню, є функцією наведеної напруженості електричного поля E/N (E – напруженість поля, N – сумарна концентрація частинок плазми). Величина E/N приблизно обернено пропорційна тиску. Таким чином, при високому тиску основна частина енергії витрачається на збудження коливальних станів молекули O_2 , а при низьких - на збудження електронних рівнів. Така ситуація є типовою для всіх молекулярних плазмоутворювальних газів, що дозволяє реалізувати концентрації хімічно активних частинок набагато вищі, ніж спостерігалися б при такій же газовій температурі в рівноважних умовах [28].

Особливості нерівноважних плазмохімічних систем полягають в наступному. Вони є відкритими, існуючими поки є потік енергії через них. Цей факт є фундаментальною причиною їх неравновісності з усіма, що впливають звідси, наслідками. Кінетика хімічних перетворень визначається динамікою зіткнень частинок і статистикою поведінки їх ансамблів. Відмінності в динаміці зіткнень частинок і властивості взаємодіючих ансамблів в класичних системах,

далеких від стану рівноваги (табл. 3.1), дозволяють виділити наступні основні особливості кінетики нерівноважних процесів:

- не можна відокремити хімічну кінетику від фізичної, так як самі хімічні процеси викликають суттєве відхилення системи від рівноваги;
- будь-яка плазмохімічна реакція є принципово багатоканальним процесом, що проходить за участю цілого ряду збуджених станів;
- багатоканальність процесу зі своєю пороговою енергією каналу призводить до неможливості опису процесу в рамках уявлень про єдину енергію активації типу арреніусовської.

У газорозрядній плазмі низького тиску механізм, що зв'язує фізичні і хімічні процеси, має свою специфіку. Нерівноважність такої плазми майже повністю визначається умовами передачі енергії від зовнішнього електромагнітного поля електронного газу, а потім газу важких частинок (табл. 3.1).

Стаціонарність стану плазми вимагає умов балансу електронів. Будь-які хімічні перетворення, впливаючи на склад газу важких частинок, змінюють умови балансу електронів і формування їх енергетичного розподілу. Так як прямий зв'язок енергетичного розподілу електронів з хімічною активацією плазми досить очевидна, плазму низького тиску потрібно розглядати як самоузгоджену в фізико-хімічному сенсі [29]. Напруженість поля в плазмі і обумовлений йому енергетичний розподіл електронів повинні встановлюватися на такому рівні, щоб забезпечувалося стаціонарне існування плазми (баланс електронів), а швидкість хімічних перетворень і стаціонарний хімічний склад плазми задовольняли умовам формування цього електронного розподілу.

Таким чином, зв'язок фізичних і хімічних характеристик нерівноважної плазмохімічної системи необхідно шукати, враховуючи два аспекти проблеми:

- співвідношення кінетики об'ємних хімічних перетворень і обміну енергій при зіткненнях важких частинок;
- зв'язок хімічних перетворень з умовами стаціонарного існування нерівноважної плазми (низького тиску).

Таблиця 3.1 Характеристики взаємодіючих ансамблів частинок в плазмохімічній і класичній кінетиці

Характеристика взаємодіючих процесів	Класична хімічна кінетика	Плазмохімічна кінетика
Середня енергія відносного руху взаємодіючих частинок	Не більше 0,1eВ	Набагато більше 0,1 eВ
Коливальне збудження реагуючих частинок	Значно переважає заселеність основного коливального рівня	Велика роль колевальних рівнів, які лежать вище
Стан продуктів реакцій	В основному не збуджені	Значна доля продуктів збуджена
Реакції заряджених частинок в газовій фазі	Практично відсутні	Дуже істотні, іноді визначальні
Роль взаємодій електронно збуджених частинок	Як правило, дуже мала	У багатьох випадках переважна
Співвідношення енергій поступального руху легких і важких частинок	Близькі	Суттєвий відрив енергії поступального руху електронів
Співвідношення пружних і непружних зіткнень	Подавляюче переважання пружних зіткнень	Внесок непружних зіткнень досить великий

Перший аспект враховується рівнянням, що описує одночасно кінетику як фізичних, так і хімічних процесів, рівняння Паулі. Воно пов'язує ймовірності знаходження системи в різних квантових станах (P_i , P_k) з віднесеною до одиниці часу вірогідністю переходів між станами $\{a_{ik}, a_{ki} \dots\}$:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum (a_{ik}P_k - a_{ki}P_i) \quad (3.1)$$

Рівняння Паулі є рівнянням балансу, в якому повинні враховуватися переходи між квантовими станами частинок, вступ частинок в цих станах в

хімічні реакції, а також можливість генерації збуджених частинок під дією зовнішніх по відношенню до даної системи агентів «накачування». Якщо не враховувати переходи між квантовими станами молекул, рівняння Паулі зводиться до звичайних рівнянь хімічної кінетики.

Як зазначалося вище, високі концентрації хімічно активних частинок, включаючи заряджені частинки і фотони, - характерна властивість плазмохімічних систем. Тільки в плазмохімії властивості і саме існування системи настільки щільно пов'язані з активними частками. Часто сумарна швидкість плазмохімічних перетворень визначається швидкостями їх генерації і розпаду, особливо коли мова йде про коливально- і електронно-збуджених молекулах, радикалах і заряджених частинках [30].

Пряме порушення коливальних молекул електронними ударами незначне, як і передача енергії при пружних зіткненнях частинок з масами, які сильно розрізняються. Ефективний механізм збудження полягає в прилипанні електрона до молекули з утворенням нестійкого негативного іона. Іон Далє розпадається з відривом електрона, але молекула при цьому виявляється в коливально-збудженому стані. Такий процес протікає у вузькому діапазоні енергій електронів (1-2 еВ). Важливу роль в умовах плазми грає коливальне збудження при зіткненнях важких частинок. В цьому випадку необхідно враховувати поступально-коливальні переходи і обмін коливальними квантами (V-T- і V-V-процеси). Імовірність цих процесів залежно від коливального квантового числа і температури змінюється в широких межах.

Утворення молекул в електронно-збудженому стані АВ (Y, ν) може відбуватися в одну стадію за участю молекул в основному електронному стані АВ (X, ν) (Пряме порушення) або за участю вже порушених молекул АВ (Z, ν). Якщо $E_{AB}(Z, \nu) < E_{AB}(Y, \nu)$, збудження ступеневе, при $E_{AB}(Z, \nu) > E_{AB}(Y, \nu)$ - каскадне. Необхідна для збудження енергія передається з поступальних ступенів свободи електронів і вільних частинок. Можуть використовуватися також енергія коливального або електронного збудження інших молекул і енергія фотонів. У разі атомарних газів набір можливих процесів менший через

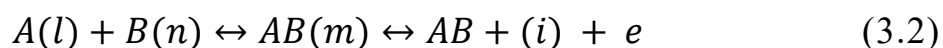
відсутність коливальних ступенів свободи. Внесок окремих процесів нерівнозначний і сильно розрізняється залежно від конкретних умов в плазмовій системі. Пряме порушення електронних станів електронним ударом в загальних рисах має однаковий характер для атомів і молекул.

Найбільш ефективно збудження резонансних рівнів, пов'язане оптичними переходами з основним станом. Перетин збудження досягає максимуму при енергії електронів, яка в кілька разів перевищує порогову, а потім повільно спадає. При порушенні станів, які не пов'язані оптичними переходами з основним, перетин збудження трохи нижчий. При цьому максимум перетину відповідає енергії, лише трохи перевищує порогову. Праворуч від максимуму перетин різко падає. Значення перетинів в максимумі функції збудження, як правило, не перевищує 10^{-16} см². Тим не менш, в плазмі низького тиску такі процеси можуть повністю визначати генерацію електронно-збуджених атомів і молекул. Максимум перерізів збудження електронного переходу молекули при зіткненні з іншою важкою часткою за рахунок передачі кінетичної енергії досягається при енергіях 10^3 - 10^4 еВ і приблизно в m/M_{AB} разів менший, ніж при порушенні електронними ударами. Тому роль таких процесів в плазмі не велика. Однак істотна роль переходів між внутрішніми станами, що стикаються [31].

Імовірність таких процесів велика при малій різниці енергій станів внутрішньої структури частинок (при малому дефекті енергії). У міру збільшення дефекту енергії перетин процесу монотонно падає. Якщо енергія збудження частинки більше енергії іонізації партнера, передача енергії може привести до іонізації. Перетини і коефіцієнти швидкості перенесення енергії (гасіння збуджених станів) при зіткненнях атомів і молекул змінюються в дуже широких межах від значень, характерних для зіткнень безструктурних частинок, до величин, близьких до газодинамічних. В умовах нерівноважної плазми з широкого набору процесів, що ведуть до розпаду молекул, найбільш ефективними виявляються процеси, які відбуваються під дією електронних ударів. Дисоціація молекул може відбуватися як за рахунок збудження

електронних станів молекул, так і за рахунок збудження коливальних рівнів основного електронного стану. Пряма дисоціація молекул шляхом порушення їх електронних станів ударами електронів істотна лише в плазмі низького тиску ($\sim 100\text{--}150$ Па і нижче). До розпаду молекул веде збудження станів відштовхування при передачі електронно-збудженої молекули коливальної енергії, що перевищує її поріг дисоціації або в результаті передасоціації.

Іонізація молекул в не рівноважній плазмі електронним ударом багато в чому подібна до порушення їх електронних станів. Пряма іонізація переважає в плазмі низького тиску (менше 150 Па) при малих ступенях іонізації. Зі збільшенням тиску і концентрації заряджених частинок зростає роль ступінчастої іонізації ударами електронів, а також інших процесів іонізації, що йдуть за участю збуджених частинок. Так при зіткненні збуджених важких частинок можливий процес асоціативної іонізації



При зіткненні двох важких частинок, в окремому випадку атомів А і В, у результаті утворюється молекула АВ(м) в нестабільному стані, яка може розпадатися на молекулярний іон АВ⁺(і) і електрон. За цією ж схемою, але в зворотному напрямку протікає дисоціативна іонно-електронна рекомбінація, яка часто є основним каналом об'ємної загибелі заряджених частинок в нерівноважній плазмі. Енергія відносного руху ΔE_i атомів А(1) і В(п), необхідна для протікання процесу, визначається перетином потенційних кривих іона АВ⁺(і) і стану відштовхування молекули АВ(м). Залежно від властивостей взаємодіючих частинок ΔE_i може змінюватися в широких межах. При $\Delta E_i = 0$ характерні значення асоціативної іонізації досягають $10^{-10}\text{--}10^{-9}$ см³ с⁻¹, а дисоціативній рекомбінації – 10^{-6} см³ с⁻¹ [32].

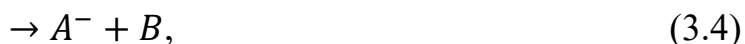
Порівняння їх з теоретичними оцінками показує, що в сумарну швидкість процесу може давати внесок ряд збуджених станів молекули АВ. Оскільки коефіцієнти дисоціативної рекомбінації істотно залежать від сорту іонів,

швидкість об'ємної загибелі зарядів змінюється з іонним складом плазми. Зокрема, зникнення молекулярних іонів зменшує швидкість рекомбінації аж до декількох порядків величини. Навпаки, утворення складних комплексних іонів прискорює дисоціативну рекомбінацію. При малих температурах газу, характерних для плазми низького тиску, процеси асоціативної іонізації і дисоціативної рекомбінації не є детально оборотними, тобто йдуть через різні порушені стану молекули АВ.

Зіткнення електрона з молекулою може привести до утворення негативного іона в результаті дисоціації молекули на іонну пару



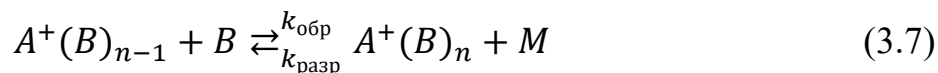
або в результаті прилипання електрона, найчастіше асоціативного



Перший процес вимагає великої енергії і в умовах низькотемпературної плазми, як правило, несуттєвий [33]. Другий процес може бути безпороговим або мати порогову енергію до декількох електрон-вольт (кисень, газу, які містять кисень). Його перетин має форму піків, які відповідають різним збудженим станам іона AB^+ . Найбільший інтерес для умов низькотемпературної плазми представляють іони і нейтральні частинки в основному електронному стані. В цьому випадку порогова енергія процесу нижча порогу дисоціації.

Складні іони, які складаються з простих іонів, а також атомів або молекул, при відштовхувальній обмінній взаємодії між ними відносяться до комплексних (кластерних). Проміжне положення цих іонів між частинками з хімічним зв'язком і вандерваальсівськими молекулами приводить до того, що в плазмі ефективно протікають процеси їх синтезу і розпаду. Утворення

кластерних іонів проходить сходинками при потрібних співударах в процесах типу



Коефіцієнти швидкості утворення кластерних іонів змінюються в дуже широких межах (10^{-31} - 10^{-25} см⁶с⁻¹). До процесів руйнування кластерних іонів потрібно віднести їх рекомбінацію з електронами, взаємну нейтралізацію позитивних і негативних іонів, а також багато численні іонномолекулярні взаємодії. Характерні значення коефіцієнтів швидкостей відповідно 10^{-6} , 10^{-8} і 10^{-10} см³с⁻¹. Отже, при малому ступені іонізації найбільш швидким є послідній процес. Результати співставлення цих величин з коефіцієнтами швидкостей утворення кластерних іонів показує, що при не дуже низькому тиску можуть реалізуватися умови, коли розподіл кластерних іонів визначається вказаними вище сходинковими процесами їх генерації – руйнування і близько до рівноважного. В даних умовах зміна температури газу може суттєво впливає на властивості плазми і процеси, які протікають в ній в результаті і зміни складу комплексних іонів [34].

3.2 Бар'єрний розряд та генерація озону

Бар'єрний розряд виникає в газі під дією змінної напруги, прикладеної до електродів при умові, що принаймні один електрод покритий діелектриком.

Бар'єрний розряд можна проводити над поверхнею рідини. Схема процесу показана на рис. 3.2. До електродів підводиться напруга частотою від 50 Гц до декількох кілогерц амплітудою 2 - 4 кВ. Розрядний проміжок становить зазвичай 1 – 3 мм. По стінках розрядної трубки всередині розрядного проміжку пропускається потік води, що містить розчинені речовини. В розряді генерується озон і гідроксильні радикали. Під дією озоно-гідроксильної суміші

в рідині відбувається окислення розчинених у ній речовин. На основі приведених в роботі кінетичних параметрів можна зробити висновок, що виходи розкладання можуть становити від 0,1 до 1 1/100 еВ.

Характерна величина витрат енергії на синтез озону становить 10 кВт·год/кг озону (~ 6 1/100 еВ).

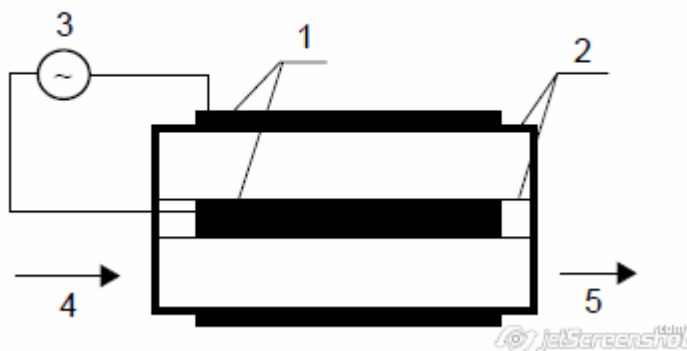


Рисунок 3.2 – Схема генерації озону в бар'єрному розряді

1 – циліндричні електроди, 2 – трубчаті ізолятори, 3 – джерела живлення, 4 – вхідний потік, 5 – вихідний потік озону

3.3 Електроліз в тліючому розряді

Схема здійснення процесу представлена на рис. 3.3. Електричний розряд запалюється між анодом і електролітом. Відстань від анода до поверхні рідини становить в різних експериментах від 1 мм до 2 см. На анод подається постійна напруга 1 ÷ 2 кВ. Розряд запалюється за допомогою допоміжного електрода або подачею на анод імпульсу напруги, що перевищує по амплітуді напругу проббою газового проміжку. Для підтримки необхідної величини струму розряду в ланцюг анода включається баластний опір. Струм розряду в різних роботах вибирався в межах 10 - 200 мА [35]. Температура реакційної посудини підтримувалася в заданих межах термостатом. Анодний і катодний відсіки були розділені мембраною для того, щоб не допустити змішування продуктів

хімічних перетворень на катоді і аноді. Через газовий кран в анодний об'єм подається робочий газ при необхідному тиску.

Процес в більшості випадків досліджувався при пониженому тиску (50 - 150 Торр). Рідина в анодному відсіку перемішувалася магнітною мішалкою. Основними продуктами реакцій в чистій воді були водень, кисень і перекис водню. Вихід H_2O_2 становив 0,6 – 0,8 моль/(моль електронів) (або 0,6 – 0,8 молекул на один електрон). Відзначимо, що фарадеївський вихід дорівнює 0,5. Встановлено, що вихід перекису водню не залежить від струму розряду, тиску і складу газу, обсягу аноліту, від форми і матеріалу анода, площі поверхні електроліту, перемішування електроліту, від складу і концентрації електроліту, якщо розчин в процесі обробки залишається нейтральним або кислим. У лужному середовищі перекис водню не утворюється. Зазначені особливості дозволили зробити висновок, що механізм хімічних перетворень під дією тліючого розряду пов'язаний з утворенням радикалів $\text{OH}\cdot$ при розпаді молекул води в області катодного падіння потенціалу над поверхнею води.

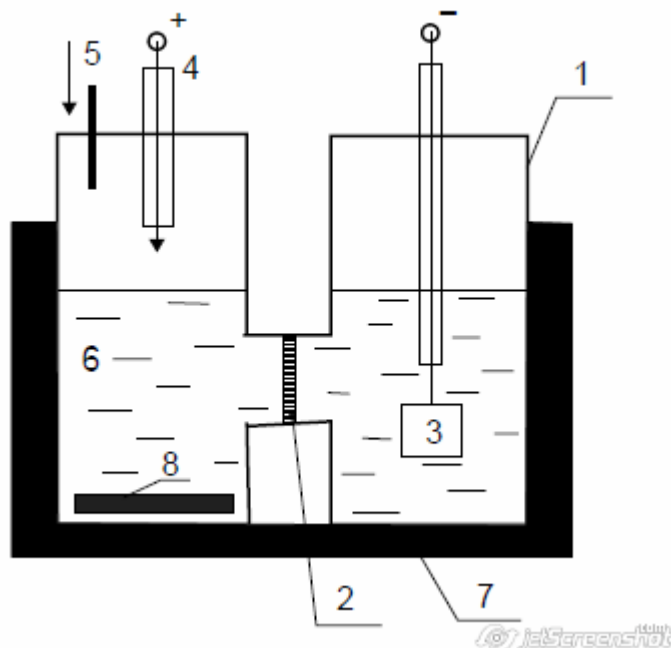


Рисунок 3.3 – Схема електролізу в тліючому розряді

1 – посудина для реакції, 2 - мембрана, 3 - катод, 4 - анод, 5 - подача газу, 6 - електроліт, 7 - термостат, 8 - магнітна мішалка

Встановлено, що при подачі на металевий електрод негативного потенціалу характер процесу залишається таким же, як і при позитивному потенціалі, але вихід був набагато меншим. Це пояснюється істотно меншим падінням потенціалу над поверхнею води в разі, коли вода є анодом (анодне падіння потенціалу набагато менше катодного). Під дією тліючого розряду можлива полімеризація. Характерна величина виходу хімічних перетворень при електролізі в тліючому розряді складає 0,1 - 1,0 1/100 еВ.

3.4 Контактний електроліз в тліючому розряді (анодні мікророзряди)

Різновидом електролізу під дією електричного струму є контактний електроліз в тліючому розряді. Процес відрізняється від розглянутого вище електролізу в тліючому розряді тим, що анод тяж занурений в рідину. З ростом прикладеної до електродів напруги струм через розчин зростає, проте при напрузі 40 - 50 В струм різко падає, потім знову повільно зростає, досягаючи мінімуму при напрузі ~ 400 В.

З подальшим зростанням напруги струм збільшується незначно. На аноді з'являються газові бульбашки, в яких спостерігається світіння. Механізм процесів в анодних мікророзрядах такий же, як при електролізі в тліючому розряді, і пов'язаний з утворенням вільних радикалів при руйнуванні молекули води $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot$. Вихід утворення перекису водню може становити близько 1 1/100 еВ, повідомлялося про отримання виходу радикалів $\text{OH}\cdot$ близько 3 1/100 еВ, виходи руйнування вуглеводнів досягають 3 – 5 1/100 еВ.

3.5 Наносекундний потужнострумовий стримерний коронний електричний розряд

Розряд виникає під дією імпульсу напруги амплітудою не менше 25 кВ з тривалістю переднього фронту ~ 50 нсек. Схема здійснення розряду представлена на рис. 3.4. Імпульс високої напруги по кабелю подається на електрод, розташований над поверхнею води. Дно посудини з водою електрично з'єднується з опліткою кабелю. Відстань від електрода до поверхні води досить велика. Наприклад, при амплітуді високої напруги 75 кВ відстань між електродом і поверхнею води ~ 55 мм.

Під дією імпульсу високої напруги в газовій фазі в присутності кисню утворюються ті ж активні частинки, що і в тліючому розряді. Крім того, додатково утворюється озон [36]. Вихід озону і активних частинок залежить від полярності імпульсу високої напруги. Вихід озону більше для позитивного імпульсу і досягає 2,6 1/100 еВ, вихід радикалів $\text{OH} \cdot$ більше для негативного імпульсу і досягає 1,4 1/100 еВ. Якщо в газовій фазі інертний газ, активні частинки не утворюються. На рис. 3.4, 3.5 показана схема утворення стримерного коронного розряду для випадку, коли розрядний електрод був занурений в рідину.

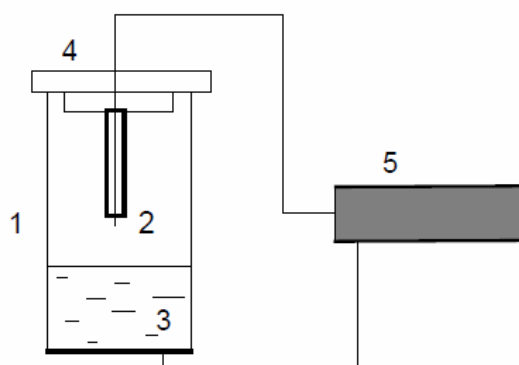


Рисунок 3.4 – Схема здійснення потужнострумового стримерного коронного електричного розряду при обробці рідини, розряд у газовій фазі

1 –посудина для реакцій, 2 - розрядний електрод, 3 - оброблювана рідина, 4 -пробка, 5 - високовольтний кабель.

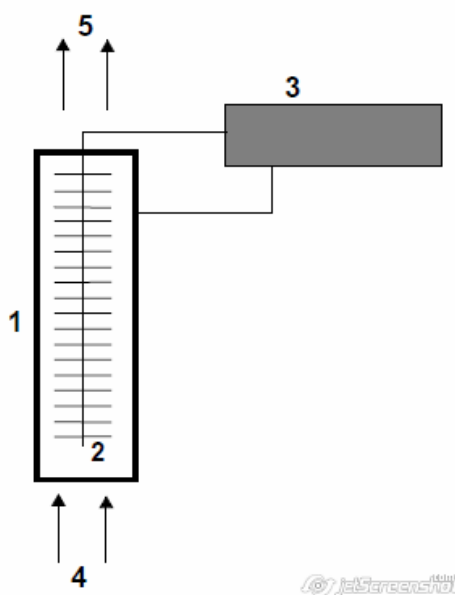


Рисунок 3.5 – Схема здійснення потужнострумового стримерного коронного електричного розряду при обробці рідини або газу, розряд в самій оброблювальній рідині

1 – посудина для реакції, 2 – коронуючий електрод, 3 - високовольтний кабель, 4, 5 – потік оброблюваної рідини

3.6 НВЧ-розряд

При великій імпульсній потужності НВЧ-випромінювання (близько декількох кіловат) в хвилеводі досягається напруженість поля $E/N \sim 100$ eV ($10\text{--}15 \text{ В}\cdot\text{см}^2$), що досить для запалювання електричного розряду в газі. Цей тип розряду може бути використаний для генерування активних часток на повітрі, а також в інших газах [37]. Ескіз пристрою для здійснення НВЧ розряду представлений на рис. 3.6. НВЧ-хвиля поширюється від джерела коливань 1 по хвилеводу через циркулятор 2 і детектуючу секцію 4, проходить реакційну секцію 6. Через реакційну секцію пропущена трубка, по якій продувається газ, який оброблюється. Для полегшення розряду стінки хвилеводу зближуються (деформуються), або в трубці з газом розташовуються предмети з металевою

поверхнею, наприклад, дротяна сітка. Невитрачена частина енергії НВЧ-хвилі поглинається в узгодженому навантаженні 7. Розряд стійкіше горить при пониженому тиску $(1,3 - 4) \cdot 10^3$ Па. Вихід озону при спеціально підібраних умовах може досягати величини гранично можливого виходу в озонаторах, тобто до 30 1/100 eV . Вихід плазмохімічних процесів під дією НВЧ-розряду високий, однак малий коефіцієнт поглинання енергії НВЧ випромінювання газом, який оброблюється.

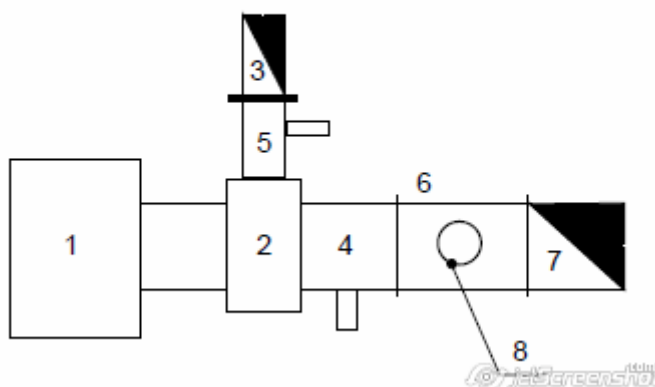


Рисунок 3.6 – Пристрій хвелеводного тракту для здійснення НВЧ-розряду

1 - джерело НВЧ-коливач (магнетрон або клістрон); 2 - циркулятор; 3, 7 - узгоджені навантаження; 4, 5 - детекторні секції; 6 - реакторна секція; 8 - плазмохімічний реактор

3.7 Електрогідравлічні розрядні реактори

Електрогідравлічні розрядні реактори вивчалися протягом багатьох років через їх високий потенціал для очищення водних розчинів. З теоретичної точки зору, вони є привабливими для очищення через відносно високе співвідношення поверхневого контакту плазми з водою до об'єму плазми і близькості плазми до поверхні води. Крім того, вони генерують ударні хвилі, які можуть допомогти в розкладанні органіки. Тим не менш, електрогідравлічні розрядні реактори, як правило, є менш ефективними, ніж інші типи реакторів,

які використовуються для знезараження води. Це, ймовірно, через додаткову енергію, яка необхідна для одержання кавітації, тобто утворення газової фази під час утворення розряду.

Найбільш часто зустрічаються наступні види електрогідравлічного розряду: імпульсно-дуговий і імпульсний коронний розряди. Відомо, що газорозрядні дуги всіх електрогідравлічних реакторів, які згадуються в літературі, мають імпульсну вхідну потужність. В основному, використовується конфігурація «стержневий електрод до стержневого електрода» (рис. 3.7а), але також є реактори з нерухомим електродом із заземленням L-подібної форми і вібруючим стержневим електродом (рис. 3.7b). Вібруючий електрод має на меті полегшити електричний пробій і змішувати розчин, який обробляється. Крім органічної деструкції, імпульсна дуга електрогідравлічних розрядних реакторів останнім часом все більше завойовує увагу для біологічного очищення. В якості матеріалу електрода використовується тугоплавкий метал, такий як тантал, титан, вольфрам або відповідний сплав. Матеріал повинен бути досить стійким до корозії і ударних хвиль.

Стійкість до корозії вольфраму виявилася меншою, ніж титану або титанового сплаву. Ерозія електродів з вуглецевої сталі зменшує розкладання однієї і тієї ж забруднюючої речовини, можливо, через каталітичне розкладання H_2O_2 і очищення ОН-радикалів. Є інформація, що енергія цього типу реактора більш ефективна для розкладання 4-хлорфенолу ніж ефективність деструкції з УФ і O_3 системи.

Занурений електрод конфігурації контакту пін-в-пін, як показано на рис. 3.7с, рідко зустрічається в науковій літературі. Такий реактор з високочастотною біполярною імпульсною потужністю зі зменшеною напругою і низькою енергією імпульсу був використаний, щоб знизити температурне навантаження на електроди і для очищення обох кінців електродів від будь-яких можливих суміжних продуктів.

З послідовним додаванням високої індуктивності з розрядом перехід від тліючого до дугового розряду може бути придушений. При досить великій між

електродній відстані і низькій амплітуді напруги спостерігався не мостовий дуговий розряд. Для більш близько розміщених електродів і більш високої напруги був отриманий місток дугового розряду, який був ініційований з утворенням іскри на обох електродах.

Конфігурація «електроди до контактної пластини» (рис. 3.7d) часто використовується в реакторах з електрогідравлічним розрядом або для постійного світіння, або імпульсного коронного розряду.

Радіус кривизни контактної пластини визначає локальну напруженість електричного поля, і, отже, є важливим параметром, який впливає на ініціювання розряду. Для імпульсного коронного розряду контактний матеріал аноду може привести до каталітичних ефектів для органічного розкладання.

Платиновий матеріал підсилює деградацію забруднювачів в порівнянні з NiCr, але тільки в комбінації з деякими електролітами. Для солей заліза це пов'язано зі зменшенням Fe^{3+} до Fe^{2+} в результаті ерозії частинок з платинового електрода. Ерозія вольфраму, з іншого боку, викликає каталіз окислення плазми - генеруються H_2O_2 .

Для досягнення більш високого обсягу плазми контактний електрод може бути замінений мультипіновим електродом, електродом щіткою, або пластинчастим електродом, покритим тонким шаром кераміки, як показано на рис. 3.7e-g. Концентрація заряду в порах шару кераміки підсилює напруженість електричного поля на поверхні електрода. Через неоднорідність захоплених мікробульбашок всередині керамічного шару електричне поле може бути локально навіть вищим. В результаті, велика кількість «стримерів» може бути отримано з більш низькою вхідною напругою, в порівнянні з непокритими електродними системами. Крім того, керамічне покриття не тільки полегшує системи, але також служить в якості опори каталізатора плазми для відповідної хімічної реакції. Крім того, деякі керамічні матеріали можуть підвищити органічне розкладання по каталітичним ефектам. Як правило, позитивні імпульси високої напруги подаються на електрод з покриттям.

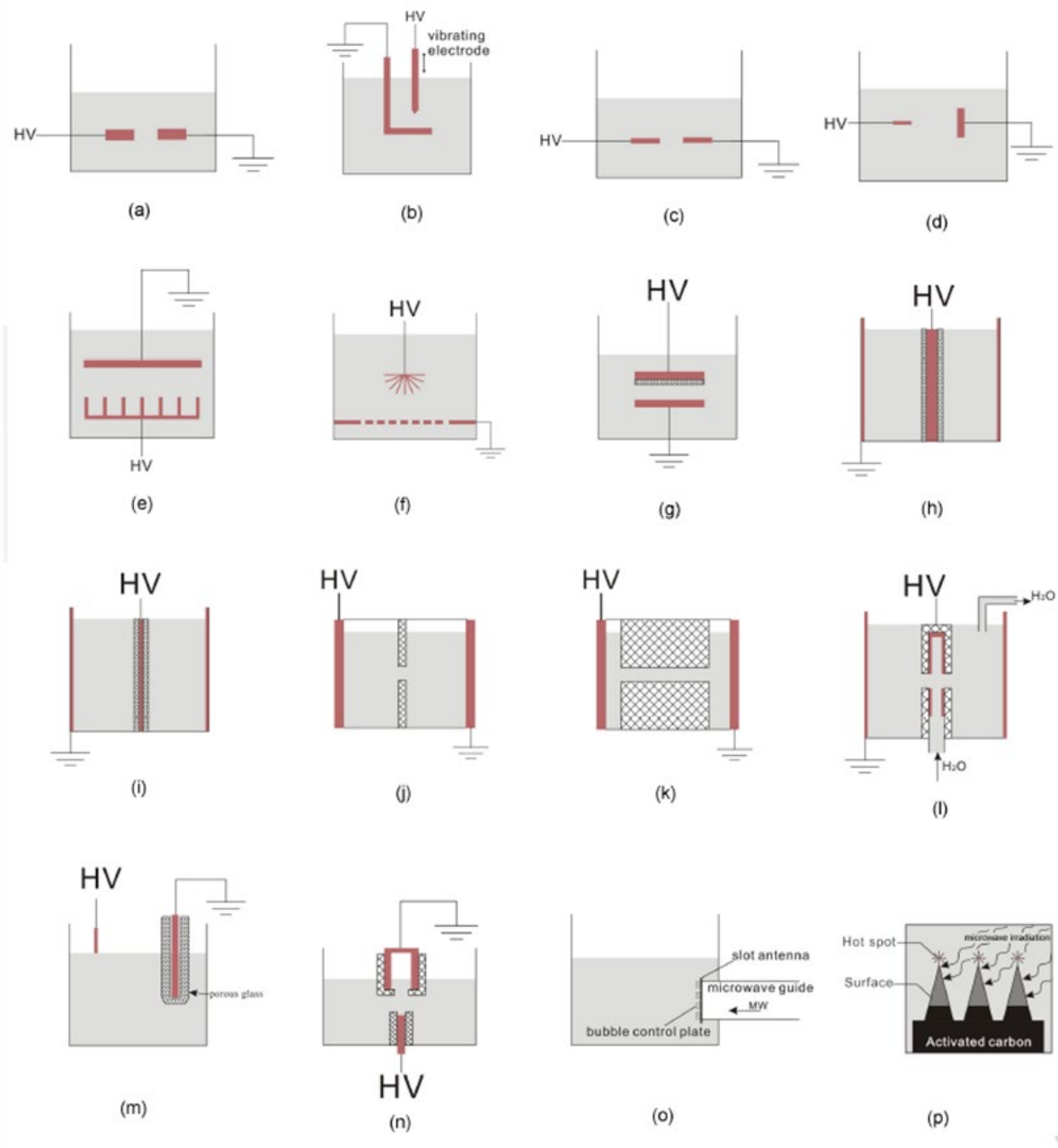


Рисунок 3.7 – Типи реакторів електрогідравлічного розряду

(а) імпульсна дуга, (б) імпульсна дуга з вібруючим електродом, (с) пін-в-пін, (д) пін-до-пластини, (е) мульти-контактний до пластини, (ф) щітка до пластини, (г) пластина до пластини з пористим керамічним покриттям, (х) коаксіальний стержень до циліндра з керамічним покриттям на стержні, (і) коаксіальний кабель до циліндрового з керамічним покриттям на дроті, (j) діафрагми розряду, (к) капілярний розряд, (l) коаксіальний мембранний реактор з розряду з перфорацією в трубчастий електрод покритий шаром поліетилену, (m) контакт тліючого розряду електроліз, (n) ВЧ-розряд в бульбашковій клітці на електроді, (о) НВЧ-бульбашкова плазма з хвилеводу з гніздом для антени, і (р) освітлення плазми «гарячими точками» на активованій поверхні вуглецю під впливом мікрохвильового випромінювання.

У деяких випадках негативна висока напруга використовується, щоб уникнути утворення дуги, так як це може привести до пошкодження покриття. Рекомендуються біполярні імпульси, так як монополярні імпульси викликають поляризований заряд налипання кераміки, яка може погасити електричний розряд.

Для того, щоб зробити обсяг плазми ще більшим, була використана коаксіальна геометрія, високовольтний електрод - стержень з покриттям або з дроту, який розташований на осі симетрії циліндричного електроду заземлення (рис. 3.7h-к). Кривизна контактних електродів та діаметр внутрішнього електрода є важливими параметрами системи. При зануренні анод і катод відокремлені один від одного перфорованим діелектричним бар'єром. Електрогідравлічний розряд буде відбуватися через кавітацію при перфорації.

Для більшого відношення діаметра до товщини перфорації цей тип розряду називається діафрагмовим розрядом (рис. 3.7j), в той час як для більш низьких значень використовується термін капілярний розряд (рис. 3.7k).

Постійний струм тліючого розряду і імпульсний коронний розряд, як правило, використовуються в реакторах, але також використовується в якості вхідного сигналу і змінний струм. Сильно неоднорідне електричне поле під час появи плазми має структуру, подібну до тієї, яка є в геометрії пін-до-пластини. Тому можна очікувати подібні характеристики плазми. Енергоефективність реактора з однією діафрагмою і деградація фенолу така ж, як і в разі системи з електродом пін-до-пластини [38]. Крім того, повідомляється схожість з газорозрядним контактом тліючого електролізу. Важливо, щоб розряд діафрагми не перебував би у безпосередньому контакті з електродами для запобігання ерозії електродів. Sunka і ін. розробив коаксіальний реактор, де трубчастий анод з перфорацією покритий поліетиленом, був поміщений всередині циліндричного катода (рис. 10.11). Генерація плазми, як повідомляється, така ж як в іншому добре поширеному типі електрогідравлічного розряду контакт тліючому розряду електролізу зображеного на рис. 3.7m. Загострений анод з наконечником розміщений на

поверхні води. Вода відокремлена від зануреного катода за допомогою бар'єру із спеченого скла. У такому реакторі розряд світіння генерується на кінці анода в шарі пари, оточеного водою. Обсяг плазми може бути збільшеним за рахунок збільшення числа анодів. Матеріал з нержавіючої сталі показує кращі результати в якості анода, ніж платина для знебарвлення Orange 7.

Електрогідравлічний розряд також може бути згенерований з ВЧ або НВЧ потужностей, але такі типи реакторів є менш поширеними. На рис. 3.7п показаний реактор, де плазма генерується в кавітаційних бульбашках на кінчику ВЧ електрода. Виробництво кавітаційних бульбашок за допомогою НВЧ-генератора є більш складним. Таким чином, антена може бути розміщена між рідиною і мікрохвильовим генератором, як показано на рис. 3.7о. Напруженість електричного поля може бути збільшена за рахунок установки кварцової пластини з отворами, так званої бульбашкової пластини, на антені. Ishijima та ін. повідомив про збільшення ефективності розкладання в 20 разів синього метилена в технології очищення води електричним розрядом після установки бульбашкової пластини і потроїної кількості слотів антени. Інший спосіб отримання підводної плазми з НВЧ-генератора є додавання матеріалу, що поглинає мікрохвилі з високою площею поверхні, такого як активоване вугілля. Під впливом мікрохвильового опромінення на активованій поверхні вуглецю досить енергії, щоб вискочити з поверхні і генерувати утримування плазми (рис. 3.7р). Вони називаються гарячими плямами, які, як відомо, збільшують ефективність органічного розкладання.

3.8 Бульбашкові газорозрядні реактори

Так як електрогідравлічний розряд зазвичай має низьку енергетичну ефективність через складність його ініціювання безпосередньо у водній фазі, багато сил було витрачено на підвищення ефективності за рахунок утворення

розряду в доданих ззовні в рідину бульбашок. Барбатування має додаткову перевагу при змішуванні розчину. Крім того, ініціювання розряду в газовій фазі зводить до мінімуму ерозію електроду і тим самим подовжується термін служби системи. Бульбашки газу, які проходять через область розряду, значно збільшують щільність радикалів в плазмі. Очевидно, що подача газу відіграє детермінуючу роль. Ясуока та ін. одержали найбільшу ефективність бульбашок Ar, які в плазмі широко поширювалися уздовж внутрішньої поверхні реактора, в той час як низький коефіцієнт корисної дії був отриманий для бульбашок He, які мають найменшу поверхню контакту з плазмою.

Загальний метод полягає в прокачуванні знизу вверх газу через сопло аноду, яке розташоване під заземленим електродом, як показано на рис. 3.8a. Часто електрод сопла знаходиться всередині діелектричної трубки, щоб уникнути будь-якого витоку енергії в воду. В якості альтернативи, контактний анод іноді розміщується всередині діелектричного сопла, яке транспортує газ, що подається (рис. 3.8b). Наконечник штиря електрода може бути розміщений вище або нижче краю сопла. В літературі зустрічаються безліч варіацій: контактний анод розміщений всередині перфорованої діелектричної пластини (рис. 3.8c) і різні орієнтації сопел (рис. 3.8d-e). Всі вибори сопел або перфорованого матеріалу, їх форма, розміри і орієнтація визначають форму бульбашок під час утворення та їх положення після їх відриву, що істотно впливає на електричне поле в між електродній області і, отже, характеристики плазми. Цей факт ускладнює порівняння різних реакторів. Інший варіант полягає в розміщенні електрода високої напруги під перфорованою діелектричною пластиною, як показано (рис. 3.8f-h), де кільцеподібний заземлений електрод розташований навколо бульбатора [39].

Крім того, геометрія електрода і його положення впливає на електричне поле. Ясуока і ін. створили реактор з отворами (рис. 3.8h), щоб мати більшу енергетичну ефективність, ніж при розширеному окисненні з фотохімічним персульфатом, фотокаталізатором гетерополікислоти, фотодеградації і ультразвукової кавітації для розкладання 2 поверхнево-активних сполук.

Збільшуючи число сопел або отворів, енергетична ефективність може бути підвищена. У дослідженні Сато і ін. реактор з одним отвором (рис. 3.8f) порівнювали з реактором з 9 отворами (рис. 3.8g). Потужність розряду з одним отвором була нижчою, ніж в реакторі з 9 отворами, які мінімізували самогасіння ОН-радикалів, що призводить до підвищення ефективності. Дотримуючись цієї думки, бульбашкова система, як на рис. 3.8i з сіткою високої напруги в газовій фазі прикріпленою до пористої кераміки видається багатообіцяючою альтернативою. Так само, барботування газу через пористу керамічну трубку, що містить високу напругу дрютяного електрода (рис. 3.8j), дає великий контакт плазми з поверхнею води. Збільшення швидкості потоку газу не має ніякого впливу в цьому реакторі на ефективність розкладання фенолу, в той час як ефективність використання енергії була збільшена і стала достатньою для видалення оксиду Orange II.

Інша ситуація, коли бульбашки утворюються на заземленому електроді, як показано (рис. 3.8k). Реактор з рис. 3.8h має більш агресивну реакцію з водою і поліпшену міцність електрода в порівнянні з реактором з рис. 3.8k. Проте, необхідно враховувати тип прикладеної напруги. У той час як для більшості з вищевказаних реакторів імпульсного коронного розряду використовується позитивна напруга, рідше напруга змінного струму або застосовується позитивна напруга постійного струму, що призводить до істотно різних явищ. Як показав Yamatake, плазма може стабільно генеруватися в реакторі з рис. 3.8h, навіть без газового потоку, так як газ O_2 генерується з електролізу шляхом застосування позитивної напруги постійного струму, в той час як це не виконується для реактора з рис. 3.8k. Мікророзрядний канал робить плазму більш стабільною. Система на рис. 3.8k вимагає більш високого потоку газу через короткий час життя радикала кисню, тоді як в реакторі рис. 3.8h розкладання не залежить від швидкості потоку газу за рахунок прямої взаємодії його з водою.

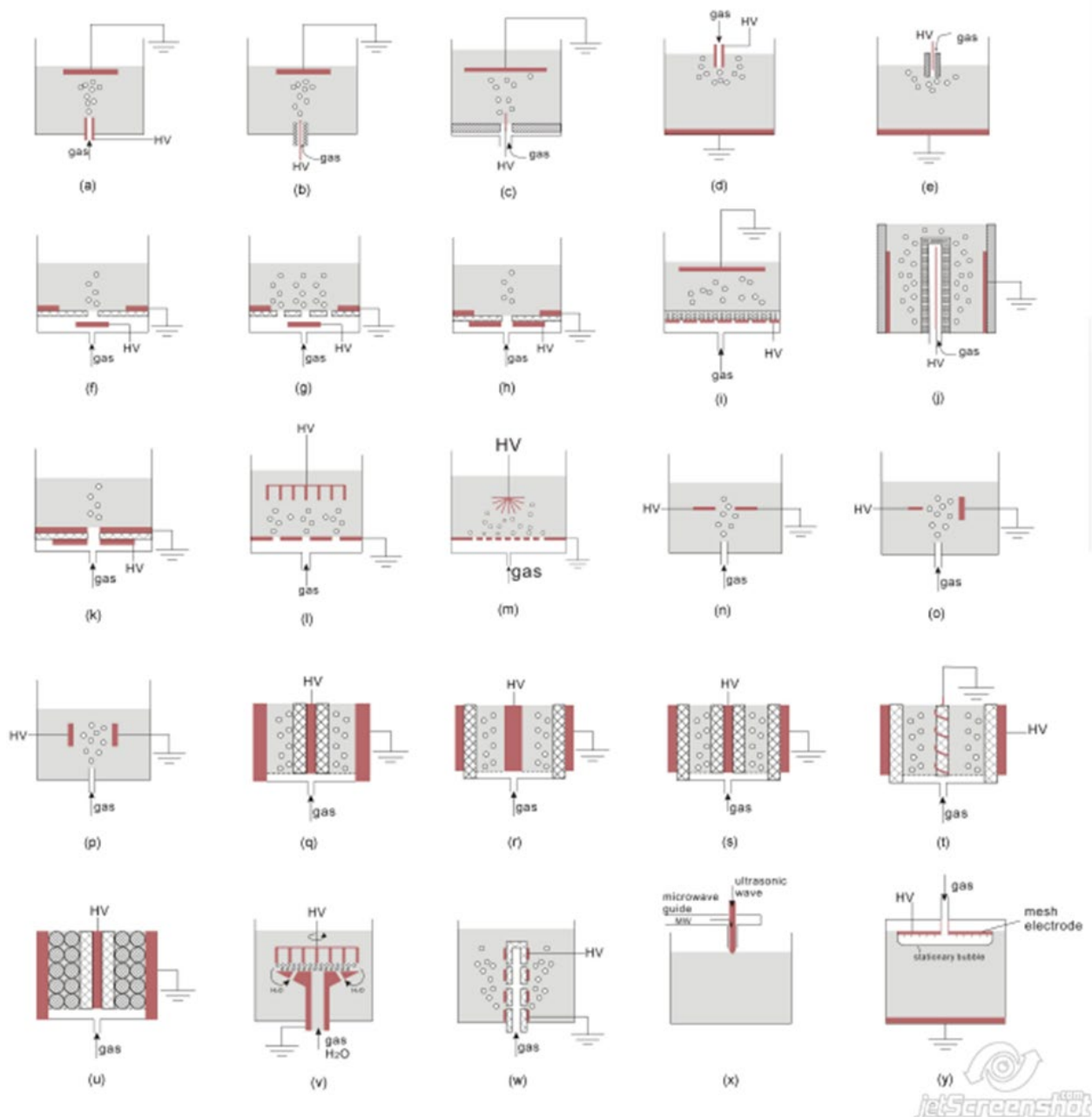


Рисунок 3.8 – Види бульбашкових газорозрядних реакторів

(а) вгору через електрод сопло до пластини, (б) вгору через сопло, що містить голчастий електрод до пластини, (с) отвір, який містить голчастий електрод до пластини, (d) вниз через електрод сопло до пластини, (е) вниз через сопло, що містить голчастий електрод до пластини, (f-h) отвір, який розміщений вище електрода і всередині кругового заземлюючого електрода, (i) багато бульбашковий розряд на пористій кераміці з сіткою високої напруги, (j) багато бульбашковий розряд на пористій керамічній трубці, навколо якої намотаний провід високовольтного електрода, (к) бульбашковий розряд на отворі в заземленому електроді, (l-m) бульбашки піднімаються в сторону електрода з високою напругою, (n-p) бульбашки піднімаються між електродами, (q) DBD-реактор з внутрішнім бар'єром, (r) DBD-реактор із зовнішнім бар'єром, (s) DBD-реактор з подвійним бар'єром, (t) DBD-реактор зі спіральним електродом Aoki і ін., (u) DBD-реактор з ущільненим шаром скляних кульок, (v) реактор коаксіального дугового розряду з мультіпіновими електродами (Джонсон та ін.), (w) реактор поверхневого розряду з ковзаючими ультатефектними електродми, (x) НВЧ-розрядний бульбатор ультразвукової кавітації, і (y) стаціонарний бульбатор під сіткою високої напруги.

Газ також може барботувати від заземленого електрода у напрямку до мультіпінових електродів або електродів щіток високої напруги, як показано (рис. 3.8l-m), або від 2-х електродів розташованих збоку, як показано (рис. 3.8n-p). Для конфігурації «пластина в пластину» імпульсний стримерний розряд в основному відбувається всередині бульбашок поблизу електродів.

І останній поширений тип - газорозрядний реактор з барботажем має коаксіальну DBD-геометрію. Циліндричний діелектричний бар'єр може бути розміщений на внутрішньому або на зовнішньому електроді, або на обох (рис. 3.8q-s). Для одного бар'єру сітчастий електрод може бути розміщений в контакт з водою, з тим щоб посилити локальне електричне поле. Для подвійних бар'єрів небажаної ерозії на електроді можна уникнути. При дослідженні двобар'єрного реактора було виявлено, що вони мають більш високу ефективність розкладання оцтової кислоти в порівнянні з однобар'єрним реактором з аналогічними розмірами, що, швидше за все, обумовлено різницею в щільності енергії. Монополярний імпульс, біполярний імпульс і змінний струм високої напруги найбільш часто застосовуються до внутрішнього електрода. В реакторі з рис. 10.2t використовується для генерації плазми в бульбашках ВЧ генератор. Заземлена спіраль електрода перешкоджає руху бульбашок в малому зазорі між електродами, що підвищує ймовірність розряду в бульбашках. Проте, велика частина вхідної енергії розсіюється у вигляді тепла в цій системі, що призводить до низької ефективності використання енергії. Рух бульбашок також може бути ускладнений шляхом додавання перешкод у водному обсязі. Для реактора з одним бар'єром (рис. 3.8u) додавання сферичних скляних кульок значно підвищує енергетичну ефективність розкладання. Пористі керамічні сфери дали гіршу продуктивність, ніж скляні кульки, але кращу, ніж інертні фрагменти. До цих пір неясно чи бульбашки в контакт з електродами в цих DBD-системах приводять до кращої ефективності, ніж бульбашки, які вільно піднімаються.

Більш екзотична і запатентована конструкція реактора (рис. 3.8v). В цьому реакторі електрод високої напруги є контактним масивом, який може

обертатися зі швидкістю до 2500 обертів в хвилину. Кисень прокачується через нерухомий електрод і розпорошується з утворенням туману бульбашок між електродами. Напруга постійного струму прикладається до системи, виробляючи дуговий розряд. Електрод, що обертається, розподіляє частки ерозії рівномірно на нерухомому електроді, запобігаючи точковій корозії і небажаним змінам відстані між електродами. Крім того, це зменшує обмеження масопереносу, які притаманні реакторам типу «пін-до-пластини». Крім того, це зменшує шляхи виникнення послаблення напруги між контактними електродами і стаціонарним електродом. Ефективність використання енергії для розкладання зростає з збільшенням швидкості обертання. Система виявилася більш енергоефективною, ніж багато технологій на коронній основі, але все ще потребує подальшої оптимізації.

Анпилов і ін. розробив багато електродну систему поверхневого іскрового розряду, зображену на рис. 3.8w. Ряд циліндричних електродів встановлено на зовнішній стороні діелектричної труби. Один з крайніх електродів заземлений, а імпульси високої напруги застосовуються до іншого крайнього електрода. Всі інші електроди мають плаваючий потенціал. Для збільшення ефективності системи зовнішня поверхня електродів покрита тонким ізолюючим шаром. Газ закачують в зазори електродів через просвердлені отвори в діелектричній трубці. Коли високовольтний імпульс подається, плазмовий розряд відбувається спочатку в першому міжелектродному проміжку, що примикає до високовольтного електроду. Пробій через цей зазор швидко транспортує високовольтний потенціал до наступного електрода, що призводить до пробію другого зазору. Процес повторюється до тих пір, поки не буде досягнуто сам заземлений електрод. Таким чином, розряд на кожному електроді може бути низьким, що підвищує стійкість до ерозії і збільшує час життя системи. Ефективність системи була продемонстрована для дезінфекції біологічних стічних вод, конверсії метану і водневого розкладання органічних відходів [40].

Крім бульбашкової кавітації шляхом електричного розряду методом класичного газового перекачування і утворення газу за допомогою електролізу бульбашки також можуть бути сформовані за допомогою ультразвукової кавітації. За допомогою НВЧ розряду можна легко генерувати кавітаційні бульбашки. Поєднання ультразвуку і НВЧ розряду може бути привабливим способом (рис. 3.8х). Стаціонарні бульбатори, як правило, не використовуються в реакторі з бульбашковим розрядом, хіба що для дослідницьких цілей (рис. 3.8у). Цей реактор був використаний для дослідження утворення плазми і її поширення вздовж кордону розділу газ-вода, яка є спільною ознакою для реакторів з бульбашковим розрядом і, що робить його, таким чином, за своєю природою іншим, ніж більшість реакторів газової фази розряду.

3.9 Реактори розряду газової фази

Електричний розряд у газовій фазі є більш енергоефективним для органічної деструкції ніж розряд в рідкій фазі. Розглянемо 4 типи реакторів розряду газової фази: коронарний і тліючий розряд над горизонтальною поверхнею води (рис. 3.9), DBD по горизонтальній поверхні води (рис. 3.10), реактор з розрядом в плівці води яка падає (рис. 3.11), і реактор дугового розряду над поверхнею води (рис. 3.12).

3.9.1 Коронарний тліючий розряд над поверхнею води

Самий стандартний варіант розряду над поверхнею води має конфігурацію контакт-до-води з заземленим електродом, як показано на рис. 3.9а. Тип розряду в цьому реакторі коронний, світіння або перехідне світіння до

іскри, залежить від прикладеної напруги, контактної кривизни, міжелектродної відстані і полярності напруги. Повідомляється, що для процедури очищення води застосовуються як позитивна, так і негативна напруга DC і монополярна імпульсна напруга. Використання реакторів з потужністю змінного струму є менш поширеною, але була використана також. Обсяг плазми може бути збільшено шляхом заміни високої напруги контактного електрода мультіпінами, контактів типу щітка або контакту типу горизонтальний дріт (рис. 3.9б-d). У реакторі з мультіпіновим електродом ефективність використання енергії для розкладання певної кількості фенолу не залежала від типу розряду, амплітуди напруги, полярності прикладеної напруги, а тільки від кількості контактних електродів.

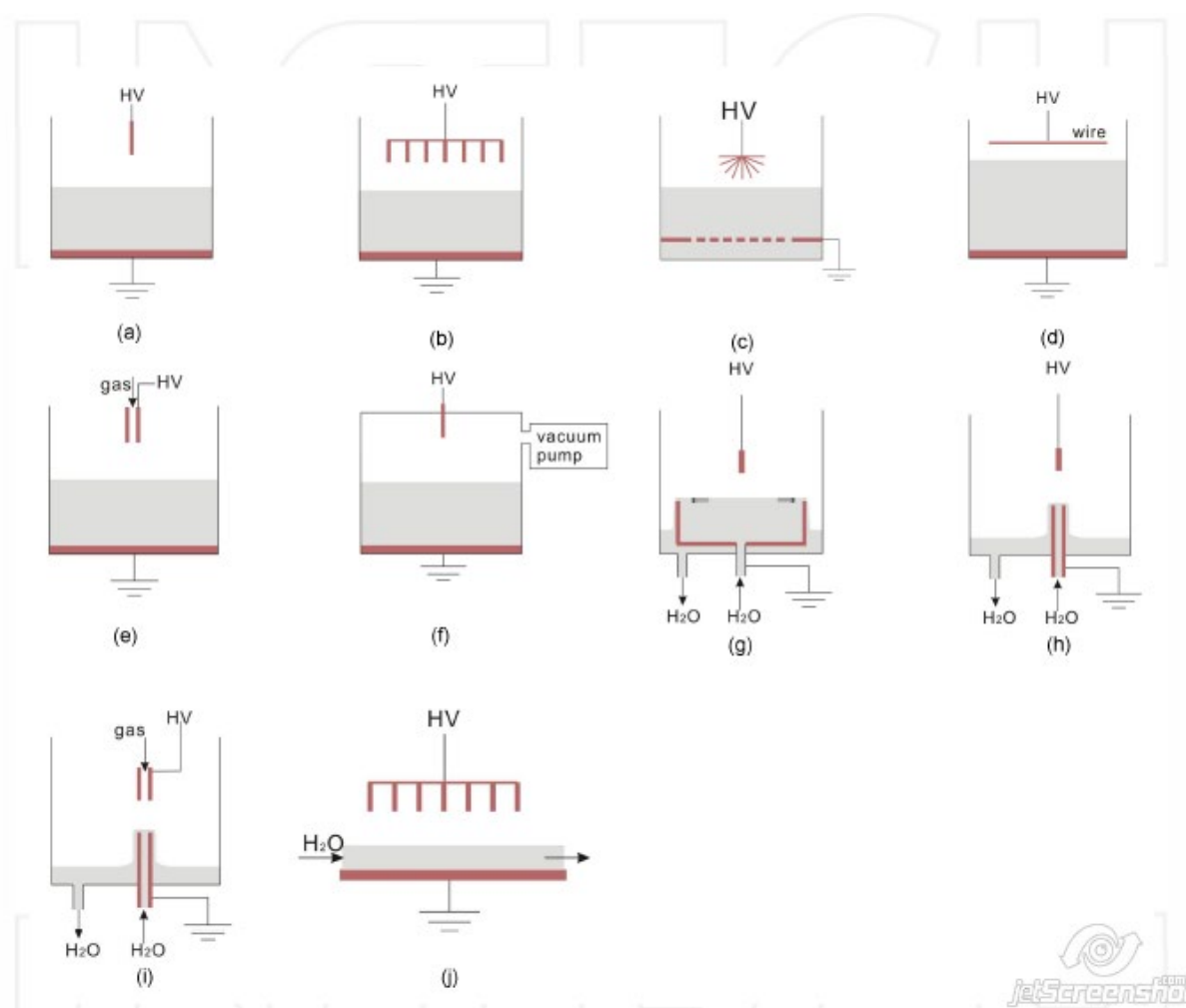


Рисунок 3.9 – Типи реакторів з коронним або тліючим розрядом над поверхнею ВОДИ

(а) пін-вода, (б) мульти-контактний-вода, (с) електрод щітка-вода, (d) провід-вода, (е) сопло електрод-вода, (f) низького тиску контакту пін-вода реактора тліючого розряду, (g) контактний електрод вище радіального потоку води, (h) контактний електрод вище рідкого потоку, (i) мініатюрний мікроструйний електрод вище потоку рідини, і (j) мультипіновий електрод вище потоку води.

Тліючий розряд в повітрі атмосферного тиску виробляє оксиди газоподібного азоту, що призводить до утворення небажаних водних нітратів і нітритів, а DC позитивний коронний розряд виробляє в повітрі озон без будь-яких слідів оксидів азоту. Енергетична ефективність окислення фенолу в такій системі, зображеній на рис. 3.9е, була порівнянна з результатами отриманими в імпульсних системах коронного розряду. При порівнянні реактора низького тиску негативного тліючого розряду постійного струму (рис. 3.9f) з стендовими даними реакторів коронного розряду атмосферного тиску вартість енергії для розкладання пентахлорфенола була нижчою. Крім того було встановлено, що експлуатаційні витрати цього реактора можна порівняти з вартістю потужності передових технологій окислення на основі ультрафіолету. Проте, неясно, наскільки можливо таку систему низького тиску застосовувати для великих об'ємів води або безперервного потоку води.

Важливо відзначити, що розміри і рух водної фази в цьому типі реакторів можуть значно впливати на ефективність використання енергії. В системі Шарма, наприклад, швидкість перемішування збільшувала швидкість видалення пентахлорфенола. Рух води також відіграє важливу роль в радіальних реакторах потоку (рис. 3.9g). У реакторах з катодом малого розміру з текучим рідким потоком (рис. 3.9h-i) ефективність деградації сильно залежить від швидкості потоку води, в той час як швидкість потоку аргону від мікроструйного мініатюрного потоку Ar (рис. 3.9i) дає незначний ефект на розкладанні червоного метилу. Рішення протікання рідини у вигляді тонкої плівки уздовж розряду є ще одним способом підвищення ефективності процесу окислення.

Були опубліковані перспективні результати пілотного масштабу системи імпульсної корони з негативним зарядом з кількома катодами з волокон

вуглецю над проточною плівкою води (рис. 3.9j). Система була аналогічна або більш ефективна, ніж процес попереднього УФ окислення H_2O_2 . Крім того, пилотна плазмова система з додатковим вприскуванням озону була більш економічно ефективною, ніж три інші комерціалізовані вдосконалені системи окислення ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3 / \text{УФ}$ і $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$).

3.9.2 Діелектрично бар'єрний розряд над поверхнею води

Реактори діелектрично бар'єрного розряду (DBD) над горизонтальною поверхнею води найчастіше живляться змінною напругою, але іноді використовується високовольтний імпульсний заряд. Часто використовують скло в якості діелектричного бар'єра, особливо з кварцового скла, в той час як про керамічні бар'єри Al_2O_3 повідомлялося рідше.

Цікаво, що реактори з DBD над водою мають ефективність використання енергії для розкладання органіки, яка зростає зі збільшенням вхідної потужності. Найбільш стандартна конструкція реактора для DBD в газовій фазі над поверхнею води показана на рис. 3.10а. У дослідженнях було виявлено збільшення ефективності використання енергії в такому реакторі за рахунок зменшення відстані між діелектричним бар'єром електрода і поверхнею води. Це можна пояснити зменшенням обсягу плазми і, таким чином, в невикористаних плазмових реакціях на відстані від поверхні води. Щоб уникнути ерозії одного з електродів вода може бути розміщена між двома діелектричними бар'єрами (рис. 3.10b). Більш екзотичний спосіб використання DBD з електродами над поверхнею води показаний на рис. 3.10с, де вода являє собою плаваючий потенціал. Проте, цей пристрій не застосовується для органічної деструкції і замість цього використовується для біомедичного застосування. В іншій менш загальній конструкції вода може бути розташована над діелектричним бар'єром, з непокритим високовольтним електродом, розташованим над поверхнею води, як і в реакторі типу провід-вода (рис. 3.10d). В цьому реакторі з проводами з нержавіючої сталі ефективність

використання енергії для розкладання фенолу в 3,2 рази вища, в порівнянні з Ni / Cr проводом. Проте, неясно, чи пов'язаний цей ефект з великим діаметром Ni / Cr дроту або їх можливою стримуючою дією на озон або інший окислювач. Матеріал заземляючого електрода в контакті з водою в багатьох реакторах DBD є очевидно важливим. При дослідженні використання підкладки з нержавіючої сталі призвело до підвищення ефективності розкладання в порівнянні з використанням латуні. Це пояснюється корозією підкладки з латуні під дією нітрату, що призводить до утворення водного нітриту, який пригнічує процес деградації. Нержавіюча сталь, як більш інертний метал, не дає такого ефекту.

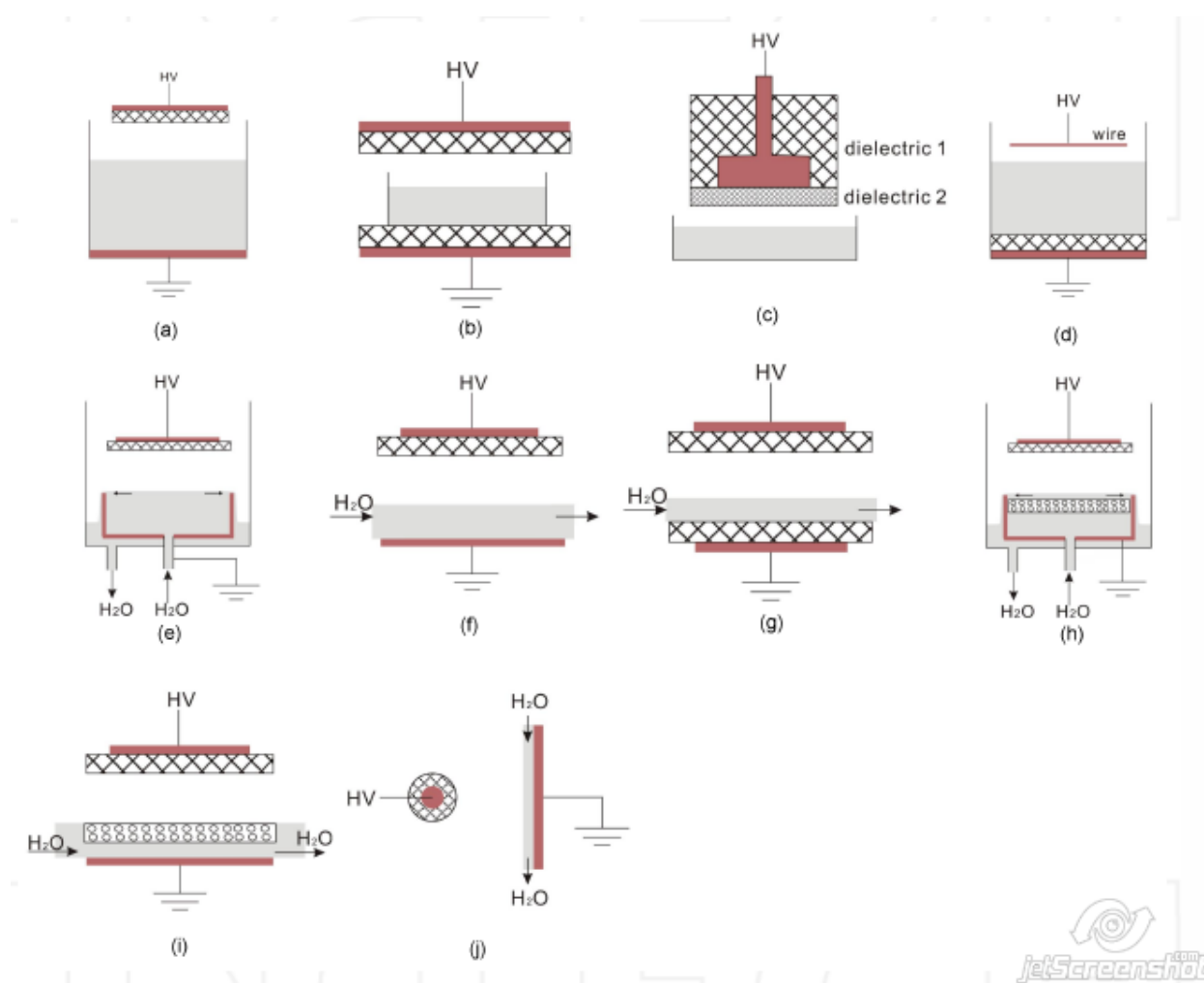


Рисунок 3.10 – Типи реакторів з DBD над поверхнею води

- (a) DBD-вода, (b) вода між DBD, (c) DBD плаваючим електродом над водою, (d) DBD з електродом проводом над водою, (e) DBD з електродом над радіальним потоком води, (f) DBD з електродом над потоком води, (g) DBD вода тече між електродами, (h) DBD з електродом над радіальним потоком води над пористою керамікою, (i) DBD з електродом

над потоком води над пористою керамікою, (j) DBD електрод стрижень до падіння водної плівки

Крім того, для систем, оснований на DBD, рух води впливає на ефективність розкладання. Реактори з радіальним потоком або рухомими водними плівками досліджені в літературі для органічного розкладання (рис. 3.10h-i). Повідомляється про включення пористого керамічного сегмента в зону між електродами (рис. 3.10h-i). Цей пористий сегмент служить в якості направляючої для потоку води. Це дозволяє воді проходити без перешкод за допомогою електричного розряду за рахунком гідрофільної сили. Це призводить до скорочення розрядного проміжку, а потім збільшення інтенсивності, стабільності, однорідності і ефективності розряду. Крім того, така кераміка може бути ефективно використана в якості субстрату для фотокаталізаторів, де обидва субстрат і каталізатор залишається незмінним після використання.

Був досліджений екзотичний тип реактора, де стрижневий електрод високої напруги з діелектричною кришкою поміщається поруч з падаючою плівкою води (рис. 3.10j). Було виявлено, що реактор значно ефективніший, ніж плаваюча дуга з тією ж падаючою плівкою води, частково через меншу корозію латунної підкладки в контакті з водою.

3.9.3 Коаксіальні реактори з падаючої водяною плівкою

Загальний вид реактора з падінням водяної плівки, який не використовує DBD- реактор, показаний на рис. 3.11a-б і часто згадується з терміном реактор з зрошуваною стінкою. Високовольтний електрод типу стержень або більш поширеніший провід розміщений уздовж осі заземленого циліндричного електрода. Падаюча плівка води тече вздовж внутрішньої стінки електрода

циліндра, де він вступає в контакт з коронним розрядом. В основному застосовується позитивна імпульсна напруга на внутрішньому електроді. Як правило, коронний розряд в таких реакторах утворюється для всіх форм хвиль напруги, в той час як іскровий розряд є небажаним через надмірну дисипацію енергії. Для того, щоб запобігти утворенню іскри, необхідно всю внутрішню область стінки покрити потоком води. Вибір напрямку потоку газу має важливе значення. Експерименти показали, низхідний потік повітря є більш ефективним, ніж висхідний потік повітря при деградації ацетальдегіду. Був розрахований реактор з змоченою стінкою з негативною напругою постійного струму, прикладеною до внутрішнього проводу, ефективність використання енергії якого була від 3 до 4 раз вищою, ніж в коронному реакторі провід-вода (рис. 3.11d) над проточною водою з негативною напругою постійного струму. Для того ж реактора було встановлено, що ефективність використання енергії при умові гладкої поверхні води, тобто, для мінімальної швидкості потоку води, де потік цілком покриває внутрішню стінку анода, і для оптимального струму не порушується сильний іонний потік. Існує оптимальний радіус стінки, при якому ефективність розкладання максимальна. Для більш високого радіуса плазмою генерується багато короткоживучих радикалів, які не можуть досягти водної плівки, в той час як для меншого радіуса поверхня контакту плазма-вода зменшується. Було порівняно чотири види коаксіальних реакторів з падаючої плівкою води і позитивною імпульсною напругою. Було виявлено, що більшість фенолу ефективно видалено реактором з конфігурацією на рис. 3.11b.

Ущільнення такого реактора є корисним для ефективного використання енергії через краще утримання виробленого озону [41].

Більшість реакторів з падаючою плівкою води генерують плазму за допомогою DBD, або з АС, або монополярним імпульсом високої напруги. Імпульсний DBD в коаксіальній конфігурації з використанням O_2 вважається однією з найбільш ефективною системою електричного розряду, оцінений так через велику площу поверхні і невелику відстань між електродами. Можливо декілька конфігурацій, але в самому загальному дизайні, водяна плівка тече по

внутрішній поверхні нержавіючого сталевго стрижня електрода, який поміщають всередину циліндричної посудини зі скла, яке виступає в якості діелектричного бар'єра. Зовнішній електрод може являти собою металеву сітку або металевий шар, який розташований навколо посудини. Чотири версії цієї конструкції реактора можна знайти в літературі, де внутрішній електрод або заземлений, або підключений до високої напруги і з газовим потоком направленим вгору або вниз (рис. 3.11c-f). В реакторі на рис. 3.11f ефективність енергії розкладання мікро забруднювача приблизно на порядок вища, ніж для реактора DBD (рис. 3.11b). Дещо інша конфігурація була використана в реакторі, де вольфрамовий дріт, який був намотаний навколо діелектричного стрижня, служив в якості внутрішнього заземленого електрода (рис. 3.11g). У цьому реакторі були оброблені летючі водні з'єднання. Чим більш летючі з'єднання, як виражено в законі Генрі, тим ефективніше вони були видалені. Тому, процеси деградації забруднюючої речовини в газовій фазі слід розглядати в плазмових реакторах, в залежності від летючості з'єднання. Бубнов покриття внутрішній коаксіальний електрод реактора DBD 1 мм товщиною пористої гідрофільною скловолоконною тканиною (рис. 3.11h).

Ця тканина дозволяє одержати більш однорідний потік води і більший час утримування води. Крім того, тканина може функціонувати як субстрат для каталізаторів, таких як Cu і Ni з'єднань, які підвищують ефективність розкладання.

Менш часто водяна плівка вибирається так, щоб текти вздовж внутрішньої стінки діелектричного бар'єра. Морімото, наприклад, досліджував вплив розміщення діелектричного бар'єра всередині змочуваної стінки реактора (на рис. 3.11b і рис. 3.11i). Додавання бар'єру дозволяє зменшити міжелектродний проміжок без світіння іскрового розряду, і як очікується, можна одержати підвищення ефективності використання енергії. При застосуванні позитивного наносекундного імпульсу високої напруги на внутрішньому дроті електрода було встановлено, що ефективність системи DBD була меншою, ніж ефективність енергії для розкладання індигокарміна в

порівнянні з реактором з нормально змочуваною стінкою. Інший тип реактора DBD з зрошуваними стінками і з падаючої водяною плівкою - це реактор з подвійним діелектричним бар'єром (рис. 3.11j). Повідомляється про більш екзотичний тип DBD-реактора з модифікованим перемішуванням водно-газової фази. Система має живлення з біполярними імпульсами напруги з урахуванням високої частоти. Вона має конфігурацію, як показано на рис. 3.11k, але воду і повітря вводять в реактор з високою швидкістю потоку 5 л/хв і від 100 до 200 л/хв, відповідно, в результаті чого утворюється вир.

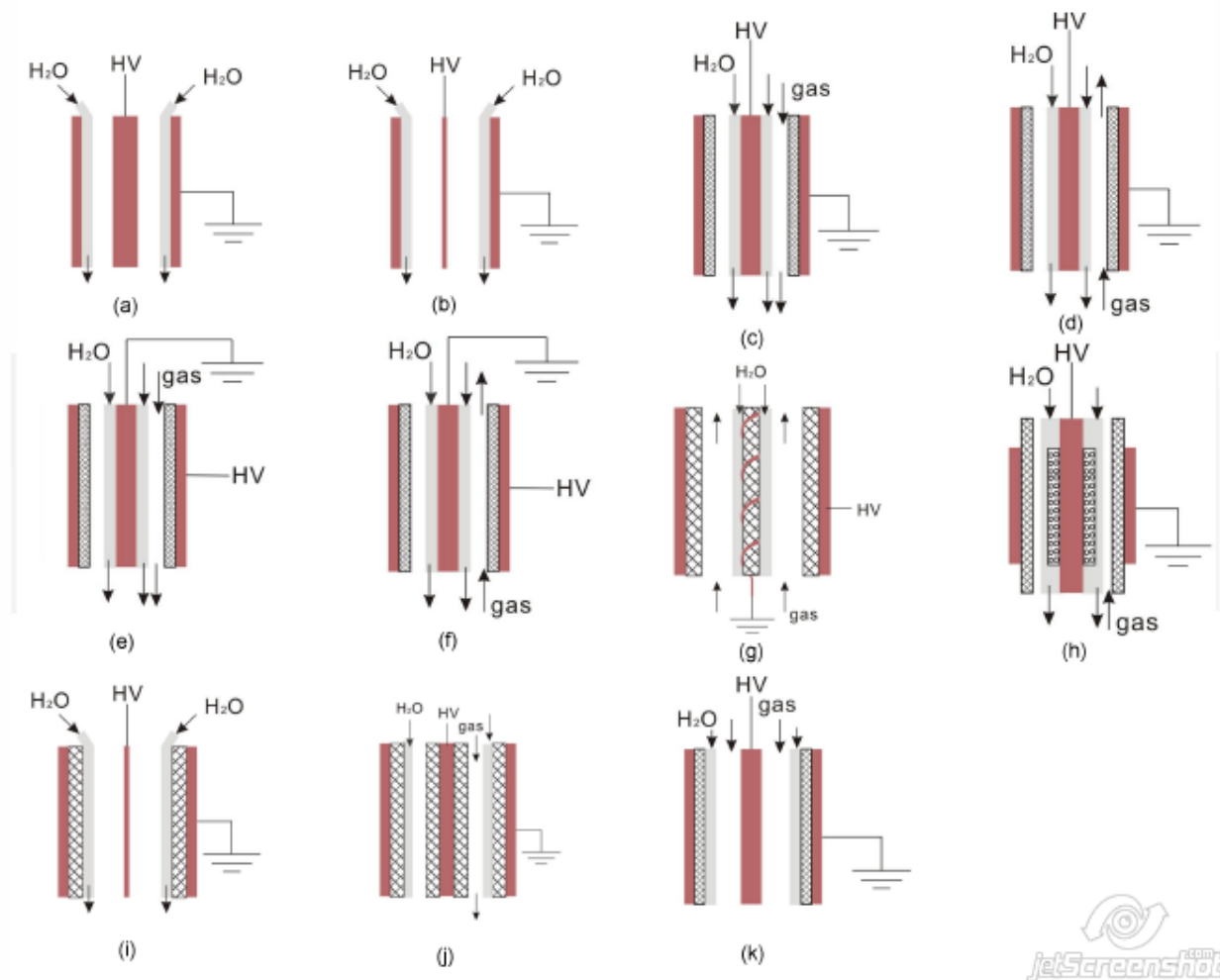


Рисунок 3.11 – Типи коаксіальних реакторів з падаючої плівкою води

(a) реактор із зрошуваною стінкою і стрижневим електродом, (b) реактор з зрошуваною стінкою і дровим електродом, (c-f) 4 варіації падаючої плівки води DBD-реактора із зовнішнім бар'єром, (g) DBD-реактор падаючої плівки води з внутрішнім спіральним електродом, (h) DBD-реактор падаючої плівки води на скло волоконної тканини з зовнішнім бар'єром, (i) DBD-реактор з зрошуваною стінкою і дровим електродом, (j) DBD-реактор з

змочуваними стінками і подвійним бар'єром, і (к) конфігурація коаксіального вихрового реактора

3.9.4 Дугові розряди по поверхні води

Ковзаючий дуговий розряд над поверхнею води (рис. 3.12) є популярним підходом для очищення води за допомогою плазми. У цьому типі реактора два рознесені електроди розташовані над водою. Електрична дуга утворюється на найкоротшому міжелектродному проміжку і ковзає уздовж осі електрода під впливом газового потоку, спрямованого до поверхні води. Довжина дуги при русі збільшується, температура її знижується, дуга перетворюється від температурної плазми в плазму гасіння, розбиваючись в факелі. Нова дуга утворюється потім у вузькому зазорі, і цикл триває. На жаль, багато публікацій з цього типу реактора неясні - при використанні мережі змінного струму або напруги постійного струму, але більшість вибирає змінний струм. Важливі дослідження в цій області було зосереджено на розширенні обробки плазмою поверхні води з варіаціями в дизайні. Одна можливість полягає в тому, щоб використовувати пару електродів з регульованою між ними відстанню, полегшити розпад, збільшення сили струму і збільшити відстань між електродами. Інший варіант полягає у використанні трьох основних електродів, що забезпечують два джерела енергії (рис. 3.12b). Обидва підходи показали збільшення ефективності реактора. Ковзаючий дуговий розряд може також використовуватися для очищення падаючих плівок води, так як показано (рис. 3.12c). Дуговий розряд з активним електродом води менш досліджений (рис.

3.12d). Енергетична ефективність таких систем виявилася сильно залежною від типу розряду, який формується, наприклад, дуги або ковзаючої дуги.

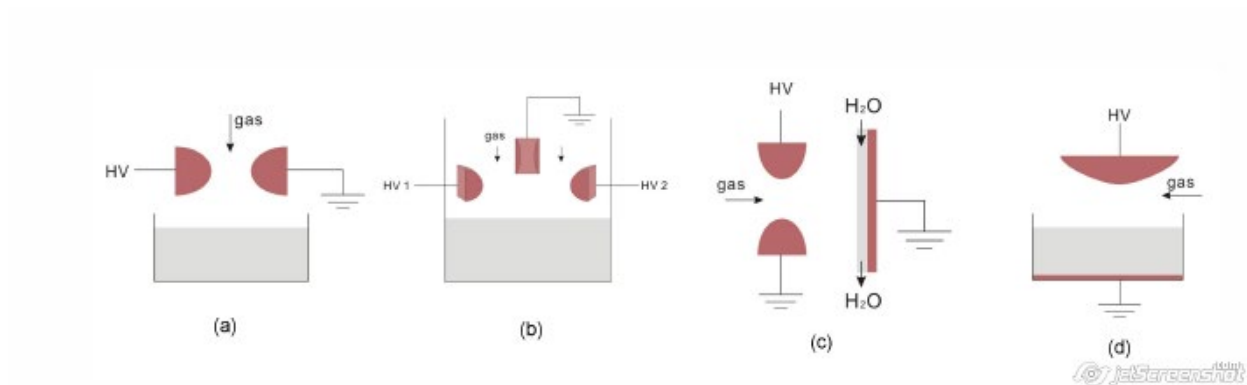


Рисунок 3.12 – Види реакторів ковзаючого дугового розряду над поверхнею ВОДИ

(a) стандартна конфігурація, (b) конфігурація з додатковим основним електродом, (c) ковзаючий дуговий розряд з падаючою плівкою води, і (d) ковзаючий дуговий розряд з електродом і активною водою

РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ

Для генерації плазми між електродами було розроблено високовольтне джерело напруги з використанням широтно-імпульсної модуляції (ШІМ) мостової схеми резонансного інвертора. Застосовані сучасні та надійні IGBT модулі і драйвери. Володіє високими ККД (до 95%), стабільністю і надійністю, яка забезпечується в тому числі і швидкодіючими захистами.

4.1 Склад схеми джерела напруги

Спрощена принципова електрична схема розробленого пристрою приведена на рис. 4.1.

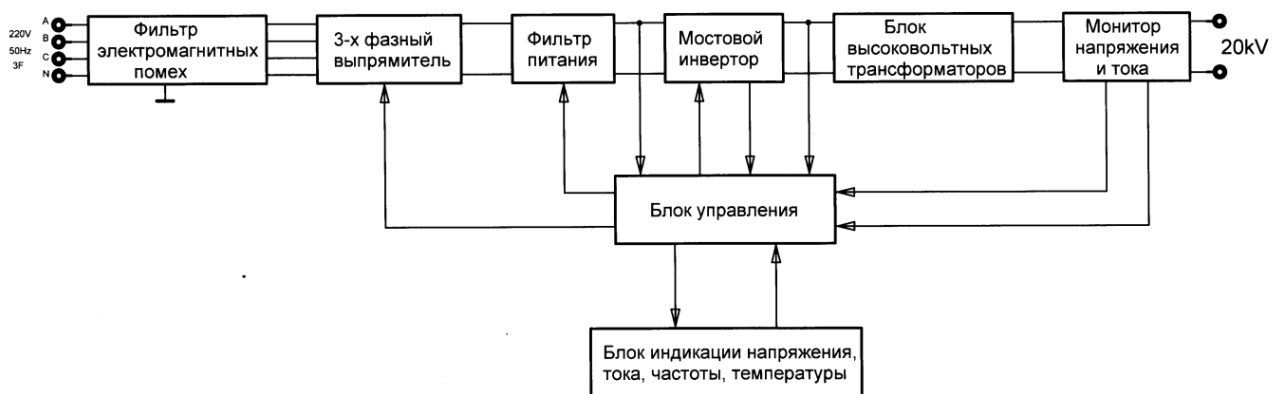


Рисунок 4.1 – Спрощена принципова схема плазмохімічної установки

Схема складається з фільтру електромагнітних перешкод, трифазного AC/DC перетворювача, мостового інвертору, блоку високовольтних трансформаторів. У схему також входять драйвери і система управління ними,

блок захисту і ряд допоміжних ланцюгів, що забезпечують правильну і безпечну роботу схеми. Принцип роботи: вхідна трифазна мережева напруга (220 В) за допомогою випрямних діодів та конденсаторів перетворюється в постійну напругу 300 В і подається на мостовий інвертор. У діагоналях мосту включена первинна обмотка високовольтного високочастотного трансформатора. Система управління формує керуючі імпульси для роботи мостового інвертора з регулюючою частотою. В результаті на діагоналі моста отримана імпульсна напруга, що змінюється з заданою частотою. На вторинній обмотці трансформатора отримуємо напругу близьку за формою до гармонійної з амплітудою 20 кВ.

Мостовий інвертор (рис. 4.2) є головним елементом джерела напруги. Інвертор виконаний з чотирьох IGBT модулів, кожен з яких складається з двох транзисторів включених послідовно та містять вбудовані зворотні діоди. Для управління модулями IGBT використовуються спеціалізовані драйвери затворів з великими вихідними струмами і гальванічною розв'язкою. Живлення драйверів здійснюється від двополярного ізольованого джерела живлення. Для захисту модулів IGBT від перенапруг і екстраструмів застосовуються снаберні ланцюги.

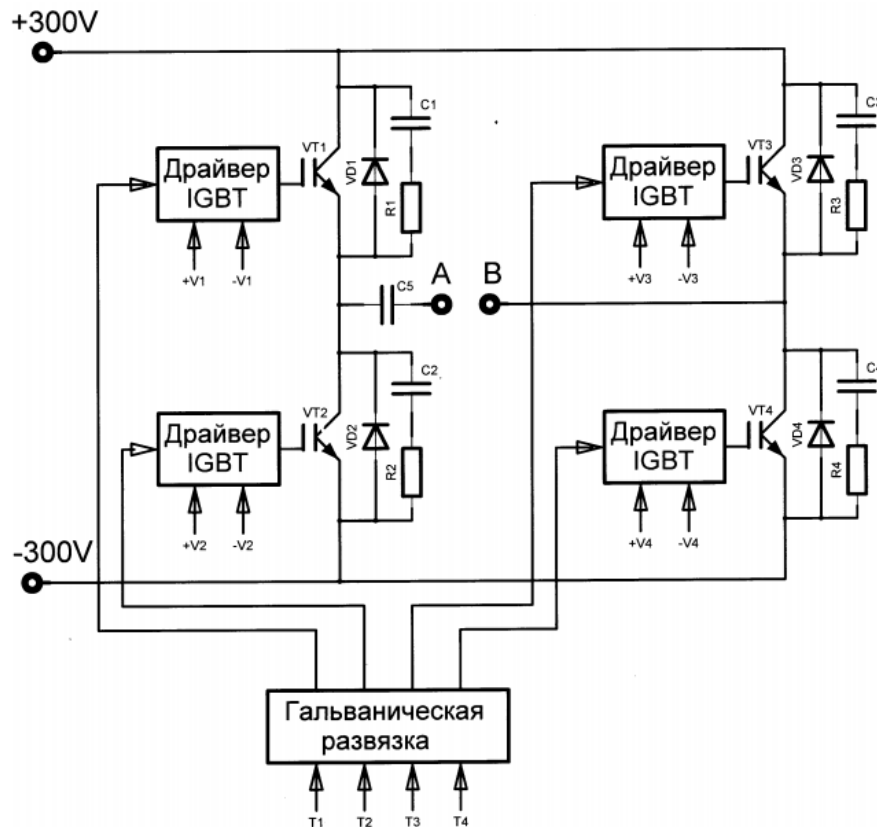


Рисунок 4.2 – Електрична схема мостового інвертора

Блок трансформаторів (рис 4.3) містить два трансформатори, первинні обмотки яких з'єднані паралельно, а вихідні високовольтні послідовно. Використання двох трансформаторів дозволяє вдвічі збільшити вихідну потужність. При використанні одного трансформатора такої ж габаритної потужності виникають труднощі з його конструктивним виконанням. Крім того, сильно падає ККД за рахунок збільшення коефіцієнта трансформації, індукції розсіювання і власної ємності. На високовольтній стороні трансформатора включені ланцюги вимірювання напруги і струму.

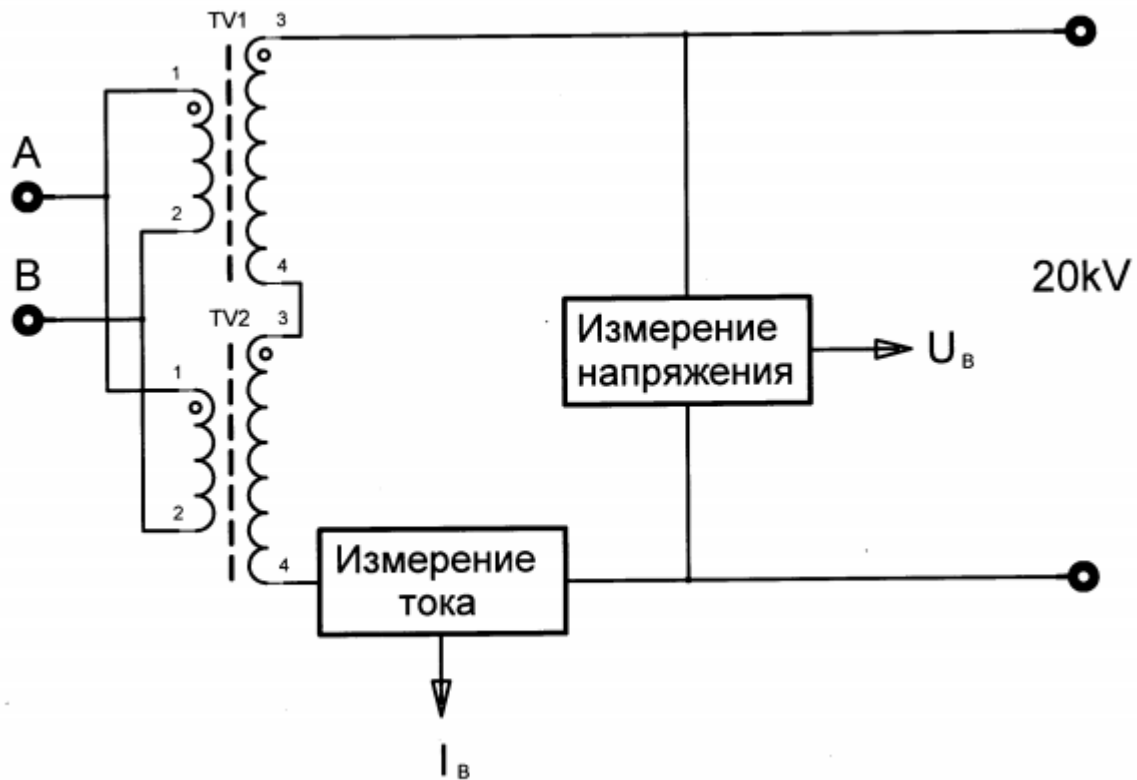


Рисунок 4.3 – Електрична схема блоку трансформаторів

ШІМ-контролер (рис 4.4) з ланцюгами захисту по струму, напрузі і температурі формує керуючі імпульси для роботи мостового інвертора. Панель управління призначена для управління режимами роботи генератора плазми (вкл./викл., регулювання тривалості і частоти проходження імпульсів). Панель індикації призначена для індикації параметрів генератора плазми.

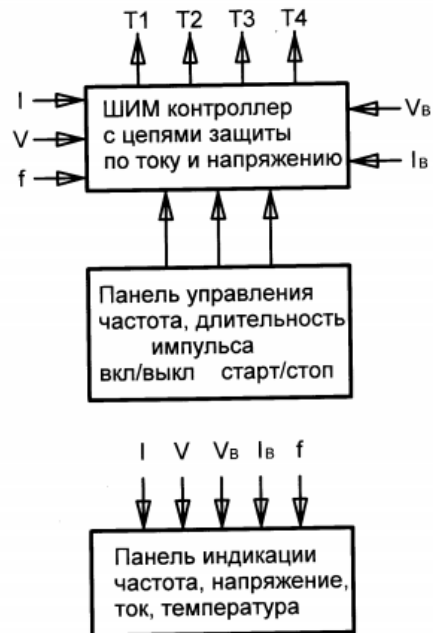


Рисунок 4.4 – Система управління

4.2 Мостовий інвертор

Наявність в схемах інверторів чималих паразитних ємностей і індуктивностей призводить до того, що в момент перемикання на проміжках «колектор-емітер» IGBT модулів будуть виникати великі зворотні викиди. Пікові значення амплітуди цих викидів можуть досягати 50% напруги, що подається на інвертор. До цих викидів додаються також флуктуації напруги. Таким чином, на ключах інверторів буде діяти напруга з амплітудою понад 470 В. Зазвичай для забезпечення надійної роботи для ключів використовують транзистори з удвічі більшою робочою напругою. При розробці даного блоку живлення був обраний модуль SKM100GB12T4 з наступними параметрами: $V_{CES} = 1200$ В, $I_C = 100$ А. Так як не було можливості використати модулі з більшим допустимим струмом колектору, напівміст складається з двох IGBT модулів з'єднаних паралельно. Великий запас по параметрам дозволяє

зменшити витрати енергії, динамічні втрати на ключах, їх нагрівання та підвищити надійність роботи.

Для захисту модулів від перенапруг при переключенні, паралельно додано снаберні ланцюги та захисні TVS-діоди. Постійна часу снаберного ланцюга має бути мінімум в тричі меншою за період сигналу.

$$R_S C_S < \frac{T}{3} \quad (4.1)$$

Максимальна частота сигналу планується 20 кГц \rightarrow 50 мкс. Отже постійна часу снаберного ланцюга має бути не більшою 16 мкс. Тому вибрано наступні номінали: $R_S = 400 \text{ Ом}$, $C_S = 4,7 \text{ нФ}$.

Захисні TVS-діоди були взяті 1,5кє200 і підключені послідовно у кількості 3 шт, для забезпечення напруги захисту $\sim 600\text{В}$. Через ультрашвидкодійні діоди 85EPF12 здійснюється рекуперація енергії в джерело.

4.3 Блок високовольтних трансформаторів

Блок високовольтних трансформаторів підвищує амплітуду імпульсів з 300 В до 20 кВ. Послідовно з первинною обмоткою трансформаторів включений датчик струму ACS758-100В, працюючий на основі ефекту Холла. Вихідний сигнал з датчику через повторювач напруги подається для реєстрації і контролю. На вторинній обмотці трансформатора підключений дільник напруги, для реєстрації вихідної напруги. Також підключений датчик струму на ефекті Холла, для реєстрації вихідного струму. Підключення датчиків відбувалося згідно інформації з Datasheet.

4.4 Блок управління

Центральним елементом роботи джерела напруги є дуже розповсюджений ШІМ-контролер TL494. Для його конфігурації до відповідних виводів підключаються пасивні елементи, номінали яких розраховані згідно з бажаними параметрами вихідних сигналів. Для забезпечення роботи мостового інвертору, контролера налаштовано на роботу у двотактному режимі. Розглянемо призначення кожного виводу, для правильного налаштування роботи контролера.

У складі контролеру маємо (рис. 4.5):

- генератор пилоподібної напруги (ГПН);
- компаратор регулювання Dead-Time (DA1);
- компаратор регулювання ШІМ (DA2);
- підсилювач помилки 1 (DA3), використовується в основному по напрузі;
- підсилювач помилки 2 (DA4), використовується в основному по сигналу обмеження струму;
- стабільне джерело опорної напруги (ДОН) на 5В із зовнішнім виводом 14;
- схема управління роботою вихідного каскаду.

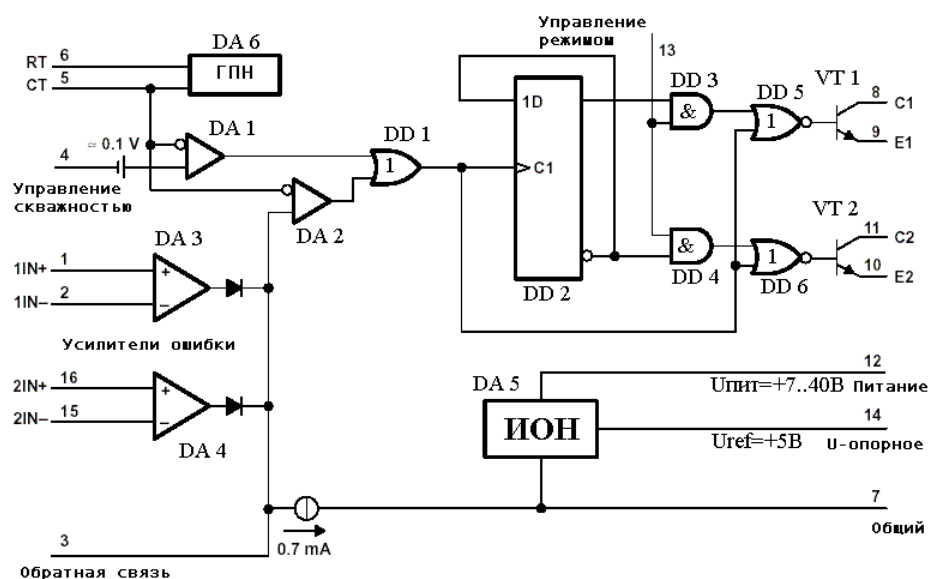


Рисунок 4.5 – Електрична схема складу ШІМ-контролера TL494

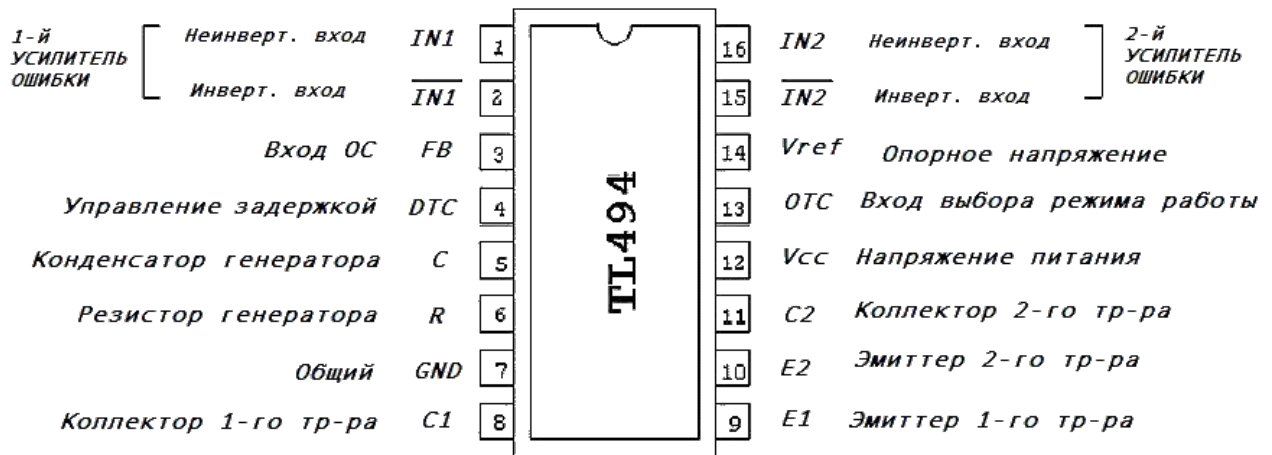


Рисунок 4.6 – Призначення виводів контролеру

PIN 1

Це прямий (позитивний) вхід підсилювача помилки 1.

Якщо вхідна напруга на ньому буде нижче, ніж напруга на виводі 2, то на виході цього підсилювача помилки 1, напруги не буде (вихід матиме низький рівень) і він не буде впливати на ширину (шпаруватість) вихідних імпульсів.

Якщо на цьому виводі напруга буде вище, ніж на виводі 2, то на виході цього підсилювача 1, з'явиться напруга (вихід підсилювача 1, матиме високий рівень) і ширина (шпаруватість) вихідних імпульсів буде зменшуватися тим більше, чим вище вихідна напруга цього підсилювача (максимум 3,3 вольт).

Отже для налаштування ширини імпульсів підключимо змінний резистор номіналом 10 кОм.

PIN 2

Це інвертуючий (негативний) вхід підсилювача сигналу помилки 1.

Підсилювач помилки, це звичайний ОП з коефіцієнтом посилення порядку $= 70..95\text{дБ}$ по постійній напрузі, ($K_y = 1$ на частоті 350 кГц). Діапазон вхідних напруг ОП від -0.3В і до напруги живлення, мінус 2В. Тобто максимальна вхідна напруга повинна бути нижче напруги живлення мінімум на два вольт.

PIN 3

Це виходи підсилювачів помилки 1 і 2, з'єднаних з цим виводом через діоди (схема АБО). Якщо напруга на виході будь-якого підсилювача змінюється з низького на високий рівень, то на виводі 3 воно також переходить в високий.

Якщо напруга на цьому виводі перевищить 3,3 В, то імпульси на виході мікросхеми пропадають (нульова шпаруватість).

Якщо напруга на цьому виводі близько до 0 В, тоді тривалість вихідних імпульсів (шпаруватість) буде максимальна.

PIN 3 зазвичай використовується для забезпечення зворотного зв'язку підсилювачів, але якщо це не потрібно, то вивід 3 може бути використаний і в якості вхідного, для забезпечення зміни ширини імпульсів.

Якщо напруга на ньому висока ($> \sim 3,5$ В), то імпульси на виході МС будуть відсутні. Блок живлення не запуститься ні за яких обставин.

В нашому випадку реалізовано саме негативний зворотній зв'язок.

PIN 4

Він керує діапазоном зміни "мертвого" часу (англ. Dead-Time Control), в принципі це та ж сама шпаруватість.

Якщо напруга на ньому буде близько до 0 В, то на виході мікросхеми будуть, як мінімально можливі, так і максимальні по ширині імпульси, що відповідно налаштовується іншими вхідними сигналами (підсилювачі помилок, вивід 3).

Якщо напруга на цьому виводу буде близько 1,5 В, то ширина вихідних імпульсів буде в районі 50% від їх максимальної ширини.

Якщо напруга на цьому виводу перевищить 3,3 В, то імпульси на виході МС будуть відсутні. Блок живлення не запуститься ні за яких обставин.

Але варто не забувати, що при збільшенні "мертвого" часу, діапазон регулювання ШІМ буде зменшуватися.

Змінюючи напругу на виводі 4, можна задавати фіксовану ширину "мертвого" часу (R-R дільником), здійснити в БЖ режим м'якого старту (R-C ланцюжком), забезпечити дистанційне виключення МС (ключ), а також можна використовувати цей вивід, як лінійний керуючий вхід.

Підключивши змінний резистор та конденсатор, ми можемо задавати ширину мертвого часу, і одночасно забезпечуємо м'який старт.

При роботі двотактної схеми БЖ, імпульси по черзі подаються з виходів мікросхеми на затвори транзисторів. Так як будь-який транзистор - елемент інерційний, він не може миттєво закритися (відкритися) при знятті (подачі) сигналу з затвору вихідного транзистора. І якщо на вихідні транзистори подавати імпульси без "мертвого" часу (тобто з одного імпульсу зняти і на другий відразу подати), може наступити такий момент, коли один транзистор не встигне закритися, а другий вже відкриється. Тоді весь струм (називається наскрізний струм) потече через обидва відкритих транзистора минаючи навантаження (обмотку трансформатора), і так як він ні чим не буде обмежений, вихідні транзистори миттєво вийдуть з ладу. Щоб таке не сталося, необхідно після закінчення одного імпульсу і до початку наступного - пройшов якийсь певний час, достатній для надійного закриття того вихідного транзистора, зі входу якого знято керуючий сигнал. Цей час і називається "мертвим".

Так, ще якщо подивитися рисунок зі складом мікросхеми, то ми бачимо, що вивід 4 з'єднаний зі входом компаратора регулювання мертвим часом (DA1) через джерело напруги, величиною 0,1-0,12 В. Це зроблено для того, щоб максимальна ширина (шпаруватість) вихідних імпульсів ніколи не дорівнювала 100%, для забезпечення безпечної роботи вихідних вихідного транзисторів.

Тобто якщо "посадити" вивід 4 на загальний вивід, то на вході компаратора DA1 все одно не буде нульової напруги, а буде напруга якраз цієї величини (0,1-0,12 В) і імпульси з генератора пилкоподібної напруги (ГПН) з'являться на виході мікросхеми тільки тоді, коли їх амплітуда на виводі 5, перевищить цю напругу.

Тобто мікросхема має фіксований максимальний поріг шпаруватості вихідних імпульсів, який не перевищить для одноктного режиму роботи вихідного каскаду 95-96%, і для двотактного режиму роботи вихідного каскаду - 47,5-48%.

PIN 5

Це вивід ГПН, він призначений для підключення до нього часозадаючого конденсатора C_t , другий кінець якого приєднується до загального проводу. Ємність його вибирається зазвичай від 0,01 мкФ до 0,1 мкФ, залежно від вихідної частоти ГПН імпульсів ШІМ-контролера. Як правило тут використовуються конденсатори високої якості.

PIN 6

Теж вивід ГПН, призначений для підключення до нього часозадаючого резистора R_t , другий кінець якого приєднується до загального проводу. Величини R_t і C_t визначають вихідну частоту ГПН, і розраховуються за формулою для двотактного режиму роботи;

$$f = \frac{1}{2R_t C_t} \quad (4.2)$$

PIN 7

Він приєднується до загального проводу схеми пристрою на ШІМ-контролері.

PIN 8, PIN 9, PIN 10, PIN 11

Це виводи відповідно колектора, емітера транзистора 1 та емітера, колектора транзистора 2.

PIN 12

До цього виводу приєднується живлення.

PIN 13

Це вивід вибору режиму роботи вихідного каскаду. Якщо цей вивід під'єднати до загального проводу, вихідний каскад буде працювати в

однотактному режимі. Вихідні сигнали на виводах транзисторних ключів будуть однаковими.

Якщо подати на цей вивід напругу +5 В (з'єднати між собою виводи 13 і 14), то вихідні ключі будуть працювати в двотактному режимі. Вихідні сигнали на виводах транзисторних ключів будуть у протифазі і частота вихідних імпульсів буде в два рази менше.

PIN 14

Це вихід стабільного Джерела Опорного Напруження (ДОН), з вихідною напругою +5 В і вихідним струмом до 10 мА, яке може бути використане як зразкове для порівняння в підсилювачах помилки, і в інших цілях.

PIN 15, PIN 16

Це виводи другого підсилювача помилки. На даний підсилювач подається сигнал з датчику струму, що забезпечує захист пристрою за струмом.

Сигнали управління з виходу контролера подаються на драйвери затворів транзисторів, гальванічна розв'язка яких дозволяє витримувати вплив напружень до 2500 В протягом 1 хвилини. Ця схема сумісна з вхідними сигналами рівня TTL. Має всередині логічну схему захисту від короткого замикання. Вхідний сигнал запуску розв'язаний від вихідного щоб уникнути самозбудження, помилкового запуску імпульсу і т. п.

РОЗДІЛ 5 ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

5.1 Склад плазмохімічної установки

Розроблений макетний зразок плазмо-хімічної установки очищення трапних вод АЕС, до складу якої входить:

- реактор очищення рідини;
- електронний блок;
- блок високої напруги;
- система подачі і фільтрації рідини (компресор, насоси, манометри);
- система очищення рідини від грубих домішок;
- кавітатор;

Реактор являє собою прозорий полірований плексигласовий циліндр (80 мм × 1000 мм) з щільно заземленим сітчастим електродом з нержавіючої сталі, прикріпленим до внутрішньої сторони циліндру. Високовольтний електрод з нержавіючої сталі з зовнішнім діаметром 60 мм і довжиною 800 мм концентрично поміщений в реактор з плексигласу. Повітряний аератор, який може давати бульбашки мікронного розміру, закріплений на дні реактора, а відстань між аератором і нижнім кінцем високовольтного електрода становить 3 см. Вода надходить в електродний простір через впускний отвір для води. Очищена вода і газ скидаються через вихід для води і вихід газу відповідно.

5.2 Експериментальні дослідження очищення водних розчинів, що імітують трапні води

Для проведення експериментів були приготовані розчини цезію і стронцію по 10, 50 і 100 мл. Для приготування розчинів, що містять іони Cs і Sr, можуть бути використані будь-які водорозчинні солі цих елементів. У нашому випадку були використані нітрати CsNO_3 і $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Для проведення вимірювань питомої активності використаний радіометр-спектрометр «Food Light» (розробник - Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», м. Київ, Україна). Для вимірювань складу води використовувався ртутний атомно-абсорбційний фотометр РАФ-1.

Значення кожного з параметрів бралося як середнє з трьох вимірювань.

Результати вимірювань впливу плазмової обробки на склад трапної води наведені у табл. 5.1, 5.2, 5.3 та рис. 5.1, 5.2, 5.3.

Таблиця 5.1 Вплив плазмової обробки на склад трапної води
(розчин 100 мг/л)

№№	Елемент	Вміст, мг/л	
		до обробки	після обробки
1.	Cs^{1+}	100,0	99,1
2.	Sr^{2+}	100,0	86,2
3.	Mn^{2+}	100,0	70,2
4.	Co^{2+}	100,0	72,5
5.	Cu^{2+}	100,0	60,2
6.	$\text{C}_{\text{орг}}$	1000,0	400,0

Таблиця 5.2 Вплив плазмової обробки на склад трапної води
(розчин 50 мг/л)

№№	Елемент	Вміст, мг/л	
		до обробки	після обробки
1.	Cs^{1+}	49,7	49,2
2.	Sr^{2+}	49,5	41,3
3.	Mn^{2+}	50,0	41,0
4.	Co^{2+}	50,0	40,1
5.	Cu^{2+}	50,0	38,6
6.	$\text{C}_{\text{орг}}$	1000,0	380,0

Таблиця 5.3 Вплив плазмової обробки на склад трапної води
(розчин 10 мг/л)

№№	Елемент	Вміст, мг/л	
		до обробки	після обробки
1.	Cs ¹⁺	10,0	9,9
2.	Sr ²⁺	9,8	9,8
3.	Mn ²⁺	10,0	9,5
4.	Co ²⁺	9,8	9,0
5.	Cu ²⁺	10,0	9,5
6.	C _{орг}	500,0	200,0

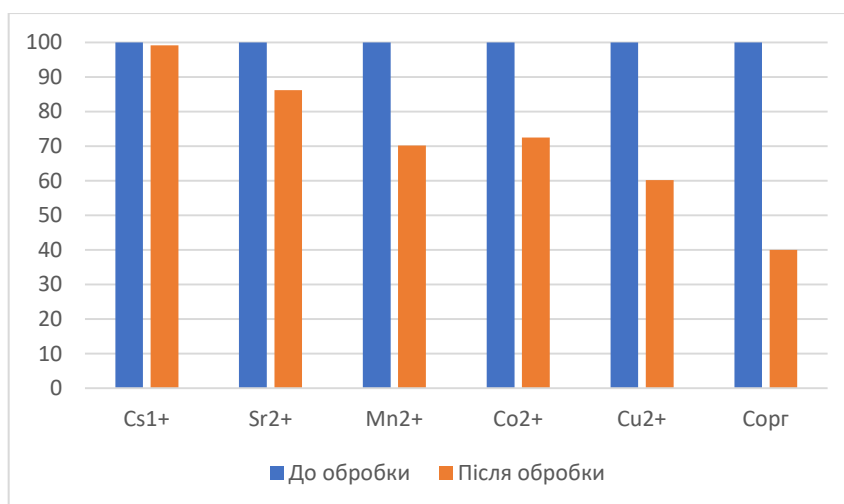


Рисунок 5.1 – Вплив плазмової обробки на склад трапної води (розчин 100 мг/л)

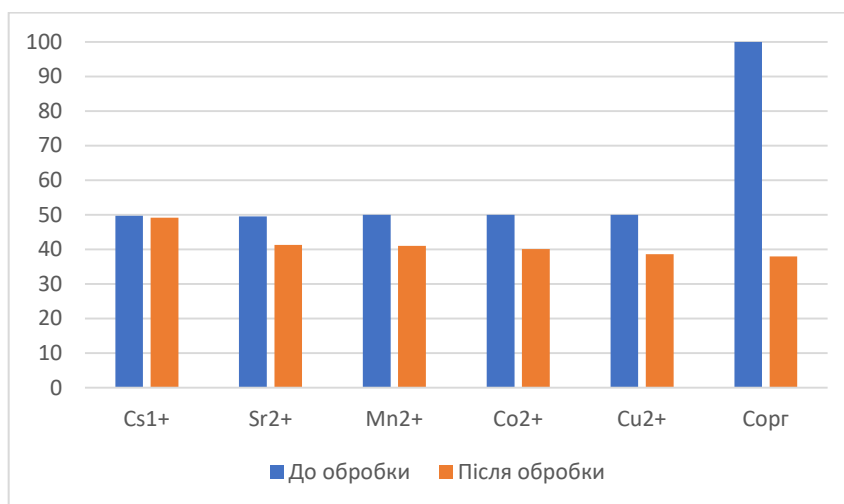


Рисунок 5.2 – Вплив плазмової обробки на склад трапної води (розчин 50 мг/л)

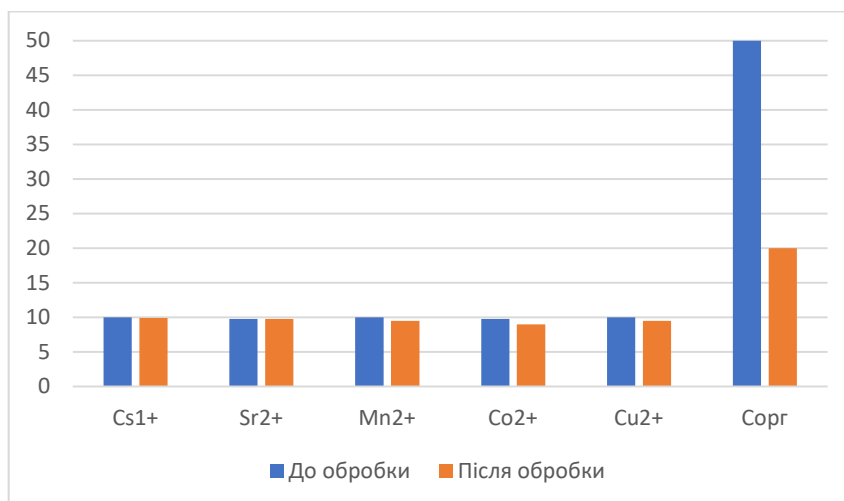


Рисунок 5.3 – Вплив плазмової обробки на склад трапної води (розчин 10 мг/л)

Аналіз результатів показує, що плазмова обробка практично не впливає на вміст іонів лужно і лужно-земельних катіонів (Cs^{1+} , Sr^{2+}) та незначно зменшує вміст багатовалентних катіонів (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}).

Основний вплив плазмова обробка надає на органічні речовини ($\text{C}_{\text{орг}}$), які у присутності кисню повітря, розчиненого у воді, окислюються до карбонат-іону (CO_3^{2-}). Останній частково зв'язує деякі іони важких та лужно-земельних металів, переводячи їх в важкорозчинні карбонатні з'єднання.

Результати вимірювань зміни активності наведені в табл. 5.4

Таблиця 5.4 Результати експериментальних вимірювань зміни активності

Найменування параметра	Розчин 10 мл		Розчин 50 мл		Розчин 100 мл	
1. Початкова активність, Бк/л	1260	160	1130	85	1380	125
2. Кінцева активність, Бк/л	884,5	94,4	832,8	54,4	1029,5	81,3
3. Ступінь очищення, %	29,8	41	26,3	36	25,4	35

Також було помічено, що ефективність очищення розчину ІС зростає зі збільшенням частоти вихідної напруги. При більш високій частоті в воду виділяється набагато більше енергії і більш висока щільність енергії в одиниці об'єму отриманої водоповітряної суміші. При тих же умовах експерименту (напруга, характеристики вихідного розчину і швидкість потоку газу) кількість мікророзрядів протягом кожної одиниці часу збільшується, розбиваються бульбашки, а кількість хімічно активних частинок значно збільшується, що в кінцевому підсумку призводить до збільшення кількості зіткнень часток і призводить до більш можливих реакцій активних елементів із забруднювачами. Абсолютні кількості реагуючих активних частинок збільшуються і досягається більш висока ефективність очистки.

РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА СТАРТАП – ПРОЕКТУ

Таблиця 1. Опис ідеї стартап-проекту

<i>Зміст ідеї</i>	<i>Напрямки застосування</i>	<i>Вигоди для користувача</i>
Пристрій для очищення води від органічних забрудників плазмохімічним методом	Обробка трапних вод АЕС	Суміщення процесу аерації, генерації окислювачів і оброблюваної рідини в одному реакторі
	Очистка біологічно забруднених рідин в лікарнях	Більш ефективний спосіб очищення води

Таблиця 2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ n/ n	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	УФ	Упарювання			
1.	Компактність	6	8	2		•	
2.	Фізична захищеність	4	8	2	•		
3.	Ефективність очищення	10	7	9			•
4.	Вартість одиниці	7	7	4		•	
5.	Термін роботи	8	6	4			•
6.	Енерговикористання.	7	5	3			•

Таблиця 3. Технологічна здійсненність ідеї проекту

<i>№ n/n</i>	<i>Ідея проекту</i>	<i>Технології її реалізації</i>	<i>Наявність технологій</i>	<i>Доступність технологій</i>
1		Виготовлення за допомогою власного виробництва	Не наявна, так як виробництво необхідно створити.	Недоступні, із-за відсутності достатньої кількості коштів.
2		Виготовлення за допомогою аутсорсингу	Наявна	Доступна
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Виготовлення за допомогою аутсорсингу.				

Таблиця 4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

<i>№ n/ n</i>	<i>Показники стану ринку (найменування)</i>	<i>Характеристика</i>
1	Кількість головних гравців, од	2
2	Загальний обсяг продаж, ум.од	34,9 млн.
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Законодавча (необхідна велика кількість дозволів та сертифікатів для використання пристрою в галузі водоочистки) Технологічна (необхідні дозволи та сертифікати для виробництва пристрою)
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Необхідні
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	35

Таблиця 5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

<i>Потреба, що формує ринок</i>	<i>Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)</i>	<i>Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів</i>	<i>Вимоги споживачів до товару</i>
Підвищення ефективності очищення радіоактивних відходів	АЕС		Принципово нові методи очистки рідких радіоактивних відходів з максимально високою ефективністю.

Таблиця 6. Фактори загроз

<i>№ n/n</i>	<i>Фактор</i>	<i>Зміст загрози</i>	<i>Можлива реакція компанії</i>
1	Загострення «торгівельної війни»	Збільшиться собівартість виготовлення одиниці товару. Можливо, необхідно буде змінити місце розташування фабрики з виробництва. Прогнозуються значні витрати на підготовку інформації та запиту заради внесення змін у закони України.	Необхідно буде провести аналіз зміни собівартості, та оптимізувати систему витрат змінивши матеріали виробництва. Проведення акції на захист оточуючого середовища. Вести перемовини з політичними силами від імені концерну.
2	Зміни в законодавстві по охороні навколишнього середовища		
3	Зміна в законодавстві по нормам очистки води		
4	Зміна курсу основних світових валют	Збільшиться собівартість виготовлення одиниці товару. Можливо, необхідно буде змінити місце розташування фабрики з виробництва. Можливе призупинення впровадження виробу в документообіг України.	Необхідно буде провести аналіз зміни собівартості, та оптимізувати систему витрат змінивши матеріали виробництва. Вести перемовини з політичними силами від імені концерну.
5	Зменшення доходів населення України у зв'язку «торгівельної війни» та політичною нестабільністю		

Таблиця 7. Фактори можливостей

<i>№ n/n</i>	<i>Фактор</i>	<i>Зміст можливості</i>	<i>Можлива реакція компанії</i>
1	Ріст попиту на технологічні вироби	Збільшення попиту надає можливість збільшити продажі та посприє розвитку компанії. Збільшення вірогідності прийняття виробу до документообігу України.	Збільшуємо кількість виробничих ліній, що спрямовані на виробництво товару. Проведення рекламної компанії в ЗМІ з ціллю популяризації виробу.
2	Збільшення фінансування в сферу захисту навколишнього середовища.		
3	Темпи росту населення	Зі збільшенням населення збільшується кількість умовних покупців. А зі збільшенням залученості у технологіях- точна кількість покупців.	Збільшуємо кількість виробничих ліній, що спрямовані на виробництво товару. Проведення рекламної компанії в ЗМІ з ціллю популяризації виробу.
4	Розвиток споріднення населення з технологіями		
5	Прагнення суспільства до безпеки.		
6	Розвиток галузі споживацької електроніки.	Зі збільшенням якості та потужності товарів- збільшується обсяг послуг що пропонує товар. Та дешевше буде виготовляти кожен одиницю	Зі зменшенням собівартості отримаємо більший прибуток, що можемо направити на розробку нової моделі чи модифікації існуючої.
7	Поліпшення існуючих проектних норм.		
8	Поліпшення існуючих стандартів передачі даних.		

Таблиця 8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

<i>Особливості конкурентного середовища</i>	<i>В чому проявляється дана характеристика</i>	<i>Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)</i>
1. Вказати тип конкуренції - монополія/олігополія/ монополістична/чиста	Чиста монополія На ринку не існує близьких замінників нашому товару.	Продукт має бути якісним, щоб бути конкурентно спроможним новим «гравцем».
2. За рівнем конкурентної боротьби - локальний/національний/...	Національний та міжнародний Впровадження продукту можливе лише на рівні держави та вище.	Планування впровадження продукту на міжнародному рівні
3. За галузевою ознакою - міжгалузева/ внутрішньогалузева	Внутрішньогалузева (електроніка)	Шукати нішу ринку, де можна бути максимально конкурентноспроможним
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова - товарно-видова - між бажаннями	Товарно-родова	Товар вже є унікальним, тому все залежить від поглядів користувачів.
5. За характером конкурентних переваг - цінова / нецінова	Нецінова	Висвітлення як умога більше переваг.
6. За інтенсивністю - марочна/не марочна	Не марочна	

ВИСНОВОК

У даній роботі було показано, що високовольтні височастотні електричні розряди в водоповітряній суміші, є ефективним способом генерації високоактивних частинок. Електророзрядна технологія головним чином впливає на органічні речовини (C_{org}), які у присутності кисню повітря, розчиненого у воді, окислюються до карбонат-іону $(CO_3)^{2-}$. Останній частково зв'язує деякі іони важких та лужно-земельних металів, переводячи їх в важкорозчинні карбонатні з'єднання. Досліджено вплив таких параметрів, як барботування газу, частота проходження імпульсів, швидкість потоку газу на продуктивність електророзрядного очищення води.

Розроблена установка повністю забезпечує можливість дослідження особливостей електророзрядної технології очистки води. Крім цього, модульне виконання установки дозволяє з легкістю покращувати характеристики системи, доопрацюванням окремих її модулів, та конфігурувати установку в залежності від технічного завдання, заміною тих чи інших блоків.

Основними перевагами установки є:

- можливість в процесі окиснення використовувати, крім озону, більш активні короткоживучі частинки;
- підвищення ефективності обробки та зниження вартості установки із-за суміщення процесу аерації, генерації окислювачів і оброблюваної рідини в одному реакторі

Дослідження електророзрядної технології очистки води не тільки забезпечує багатообіцяючу альтернативу знешкодженню НЕ біорозкладних забруднюючих речовин у воді, але і сприяє з'ясуванню механізмів утворення хімічно активних частинок, що, в свою чергу, допоможе вдосконалити роботу і пристрій водоочисного реактора наступного покоління.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Поляков А.С. Обращение с облученными ядерными материалами и радиоактивными отходами. М., 1996. С. 215-232.
2. Шведов В.П., Седов В.М., Рыбальченко И.Я., Власов М.Н. Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979.
3. Бабаев Н.С., Демин В.Ф., Ильин Л.А и др. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда / Под ред. акад. А.П. Александрова. М.: Энергоиздат, 1981.
4. Круглов А.К., Рузик А.П. Искусственные изотопы и методы расчета их образования в ядерных реакторах. М.: Атомиздат, 1977.
5. Хирлинг И., Деак М. Методы дезактивации АЭС, исследовательских центров и горячего оборудования. М.: Атомиздат, 1978. С. 3-10.
6. Никифоров А.С., Землянухин В.И., Шмидт В.С. Вопросы регенерации отработавшего топлива АЭС // Атомная энергия, 1981. Т. 50. Вып.2. С. 101-115.
7. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
8. Мамаев Л.А., Назаров В.К., Малинин А.А. и др. Исследование возможности применения щавелевокислых растворов для дезактивации контура РБМК- 1000// Атомная энергия, 1980. Т. 49. Вып. 3. С. 174-181.
9. Никифоров А.С., Жихарев М.И., Землянухин В.И. и др. Обращение с радиоактивными отходами АЭС и регенерация отработавшего ядерного топлива // Атомная энергия, 1981. Т. 50. Вып. 2. С. 118-127.
10. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой / Под общ. ред. В.А. Василенко. СПб.: ООО «НИЦ Моримтех», 2005.
11. Седов В.М. Технология переработка жидких радиоактивных отходов. Конспект лекций. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1978.

- 12.J.Z. GAO, X.Y. Wang, Z.A Hu, H.L Deng ,“Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis,” Water Reseach, vol.37, pp.267-272, 2003.
- 13.Круглов А.К., Рудик А.П. Искусственные изотопы и методы расчета их образования в ядерных реакторах. М.: Атомиздат, 1977.
- 14.Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных вод. М.: Атомиздат, 1974.
- 15.Очистка вод атомных электростанций / Под ред. Л.А. Кульского. Киев: Паукова думка, 1979.
- 16.Никифоров А.С., Куличенко В.В.. Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- 17.Захаров К.П., Куличенко В.В., Мартынов Ю.П. Исследование возможности использования метода битумирования для переработки высокоактивных отходов ПИР, 1972. Т. 1. С. 351-368.
- 18.Wu Yan, Li Jie, Wang Ninghui and Li Guofeng, “Industrial experiments on desulfurization of flue gases by pulsed corona induced plasma chemical process,” Journal of Electrostat, Vol.57 ,pp. 233-241, 2003J.
- 19.Захаров К.П., Волкова О.И., Орлова А.А. Связующая для локализации отходов низкой и средней активности // Атомная энергия, 1980. Т. 49. Вып. 4. С. 241-260.
- 20.Якушев М.Ф., Фомин Ю.К. Давыдов В.И. Практика битумирования жидких радиоактивных отходов на установке периодического действия // Атомная энергия, 1980. Т. 49. Вып. 6. С. 261-300.
- 21.Соболев И.А., Хомчук Л.М., Куличенко В.В. Результаты эксплуатации опытно-промышленных установок битумирования // Атомная энергия, 1982. Т. 53. Вып. 4. С. 215-232.
- 22.Воронов, Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод: Учебник для вузов / Ю.В. Воронов, С.В. Яковлев. - М.: Издат-во Ассоциации строительных вузов, 2006 - 704 с.

23. Moo Been Chang, Chin Ching Lee, "Destruction of Formaldehyde with Dielectric Barrier Discharge Plasma," Environ. Sci. Technol., vol. 29, pp. 181-186, 1995
24. Сартакова О.Ю. Чистая вода: традиции и новации: Учебное пособие / О.Ю. Сартакова, О.М. Горелова. - Барнаул: Издат-во Алт ГТУ, 2002. - 178 с.
25. Драгинский В.Л. Озонирование в процессах очистки воды / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.Г. Самойлович. - М.: ДеЛи принт, 2007. - 400 с.
26. Орлов В.А. Озонирование воды / В.А. Орлов. - М.: Стройиздат, 1984. - 88 с.
27. Пат. 2136600 Рос. Федерация: МПК6 С 02 F 1/46, С 02 А 7/00. Реактор и способ очистки воды / С.Г. Боев; заявитель и патентообладатель Научно - исследовательский институт высоких напряжений при Томском политехническом университете. - № 97121032/25; Заявл. 16.12.97; Оpubл. 10.09.99. Бул. № 45 - 4с.
28. Пат. 2004500 Рос. Федерация: МПК5 С 02 F 1/46, В 03 С 5/00. Способ очистки воды и устройство для его осуществления / С.А. Зобов; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью "Гера LTD. - № 04952901; Заявл. 28.06.1991; Оpubл. 15.12.93. Бул. № 35 - 4с.
29. Кожин В.Ф. Очистка питьевой технической вод. Примеры и расчеты: Учебное пособие / В.Ф. Кожин 4-е изд. - М.: ООО "БАСТЕТ", 2008. - 304 с.
30. P. Sunka, "Electrical discharges in water and their application," Phys. Plasma, Vol. 8, pp. 2587-2594, 2001.
31. Быков А.А. Исследование газожидкостных течений и характеристик электрического разряда в процессах очистки промышленных и бытовых сточных вод. Автореф. канд. дис. [Текст] / Быков А.А. // М.: МФТИ – 2011 – 24 с.

32. К. В. Вовненко, С. Г. Бондаренко Особливості знезараження води при використанні електророзрядної технології. Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018 – с.237-242
33. S. R. Alkhafaji and M. Farid, “An investigation on pulsed electric fields technology using new treatment chamber design,” *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 205–212, Jun. 2007.
34. С.В. Петров, С. Г. Бондаренко, О. В. Пастушенко, К. В. Вовненко Визначення витрат енергії на очистку води при її плазмохімічному очищенні. Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції студентів, аспірантів та молодих вчених за тематикою «Сучасні комп'ютерні системи та мережі в управлінні»: збірка наукових праць / Під редакцією Г.О. Райко. – Херсон: ФОП Вишемирський В. С., 2018 –с. 154-163.
35. Sugiarto A. T, I. Shunsukea, Ohshima T., “Oxidative decolorization of dyes by pulsed discharge plasma in water, “*Journal of Electrostatics*, vol. 58, pp.135-145, 2003.
36. Проектирование источников электропитания электронной аппаратуры / О. К. Березин, В. Г. Костиков, Е. М. Парфенов и др.; под ред. В. А. Шахнова. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. — 504 с.
37. Казанцев В. И., Хижняков П. М., Сергеев В. Г. и др. Высоковольтная система электропитания (варианты) и электронный ключ для неё. — ПАТЕНТ №58002.
38. Белотуров В. DC/DC-конвертеры компании Vicor // Электронные компоненты. — 2005. — № 6. — С. 90.
39. J. Chen et al., “Influence of pulse rise time on the inactivation of staphylococcus aureus by pulsed electric fields,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1935–1941, Aug. 2010.

- 40.S. Min, G. A. Evrendilek, and H. Q. Zhang, "Pulsed electric fields: Processing system, microbial and enzyme inhibition, and shelf life extension of foods," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 59–73, Feb. 2007.